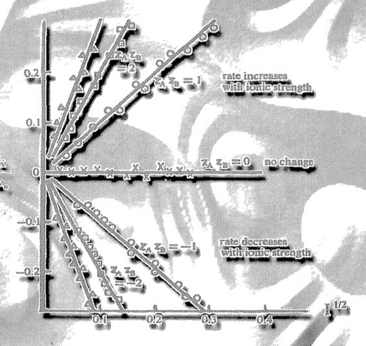
أسس الكيمياء الحركية



أستاذ دكتور

محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم - جامعة الأزهر



للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية

2006

أسس الكيمياء الحركية

أ . د. محمد مجدي عبد الله واصل

أسس الكيمياء الحركية

أ.د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

2006



دار طيبة

للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية

رقم الإيداع 2006/8219
الترقيم دولي 0 –36-6102-977

أسس الكيمياء الحركية

تأليف: أ.د محمد مجدى واصل

23 شارع الفريق محمد ابراهيم - متفرع من مكرم عبيد – مدينة نصر القاهرة ج.م.ع
تليفون : 2725312-2725376- 6706912 (02)
فاكس : 6706912(02)

الإهـــــــــداء

إلى روح أبى وأمى.....

الى زوجتى وأولادى .....

الى أحفادى: نور الدين ..... ومحمد ..... وجنى

الى كل الباحثين والدارسين ....

في مصر والعالم العربي ....

أ . د محمد مجدي عبد الله واصل

بسم الله الرحمن الرحيم

" ربنا لا تؤاخذنا إن نسينا أو أخطانا "

صدق الله العظيم

اللهــــم ذكرنــــي ما نسيــــت

وعلمنــــي مــا جهلــــت

وانفعني بما علمتني

يـــارب

عـن (أبــي هريـرة) رضـي اللـه عنـه أن (أبـا بـكـر

الصديق) رضي الله عنـه قـال : " يـا (رسـول الله)

مُرنــي بـكلمـات أقـولهن إذا أصبحت وإذا أمسيت .

قال (رسول الله) صلي الله عليه وسلم :

قل اللهم فاطر السماوات والأرض

عالـم الغيـب والشهـــادة

رب كـــل شــيء ومليكـــه

أشهـد أن لا الـه الا أنـــت

أعــوز بـــك مـــن شر نفسي

وشـــر الشيطـــان وشركـــه

المقدمــــــة

تعرف الحركة الكيميائية بأنها دراسة سرعة سير التفاعلات الكيميائية وعلاقة هذه السرعة بعدة عوامل منها تراكيز المــواد المتفاعلــة، ودرجــة الحرارة، وتأثير المواد الحفازة وغيرها .

ودراسة هذه المسائل مهمة جدًا من الناحيتين العملية والنظرية . حيث تجري التفاعلات المختلفة بسرعات متباينة جدًا . فالبعض منها، كتفــاعلات المواد المتفجرة مثلاً ينتهي خلال إجراء من عشرة آلاف من الثانية، والبعض الآخر يستمر دقائق أو ساعات أو أيام .

وهناك عمليات تجري في القشرة الأرضية وتستمر عشرات ومئات بل وآلاف السنين، وبالإضافة لذلك، فإن هذا الاختلاف الكبير لا يســري علــى سرعات التفاعلات المختلفة فحسب، بل أن سرعته أي تفاعل قد تتغير تغيــرًا قويًا تبعًا للظروف التي يحدث فيها هذا التفاعل .

وعندما يستخدم أي تفاعل في المجال العملي فإن سرعة تلعب عندئــذ دورًا كبيرًا جدًا . وهكذا نرى أن إنتاجية الجهاز، وبالتــالي كميــة النتــائج بالمصنع . تتعلق بسرعة التفاعل المستخدم في العملية الصــناعية . فســرعة تجمد الأسمنت تحدد مواعيد إتمام البناء وهكذا . ولهذا فإنه من المهم جدًا أن نعرف سرعة سير هذا التفاعل أو ذاك في الظروف المعينة، وكيــف يجــب تغيير هذه الظروف كي يجري التفاعل بالسرعة المطلوبة .

وتتخلص الأهمية النظرية لمواضيع الحركية الكيميائية في أن دراستها تساعد على توضيح العديد من الأمور الهامة في العمليات الكيميائية ، وعلـــى فهم أعمق لآلية التأثير المتبادل بين المواد

وبالنظر إلى المكتبة العربية العلمية . نجد أنها تعان من نقص شـــديد في هذا المجال الهام . لذلك حاولت بهذا الجهد المتواضع أن أعالج هذا النقص بهذا الكتاب ((أسس الكيمياء الحركية)) التي يحتوي على إحدى عشر بابًـــا وهي كما يلي :

" مقدمة الحركية الكيميائية – قياس سرع التفاعلات – تعيين رتبة تفاعـــل – التفاعلات المعقدة – ميكانيكية التفاعل – التفاعلات المتسلسلة – تأثير درجـــة الحرارة في سرع التفاعلات – نظريات سرع التفاعلات – حركية التفاعلات الانزيمية – حركية التفاعلات الحفزية والأيونية – أمثلة وأسئلة عامة "

ويفيد هذا الكتاب طلاب الكيمياء عمومًا وبصـــفة خاصـــة الـــذين يهتمـــون بالجوانب الصناعية والحيوية في الكيمياء سواء الدارسين بالكليات أو الباحثين في الدراسات العليا . وكذلك العاملين في مجال الصناعات الكيميائية وأيضًـــا المنتجات الزراعية والباحثين في أغلب معامل البحوث بالمؤسســـات العلميـــة والصناعية .

وإذا أقدم هذا المجهود المتواضع إلى المكتبة العربية . أمل أن يكـــون فقد وفقت في تقديم مرجع في الحركية الكيميائية يثري المعرفة ويكون لبنه من لبنات ترسيخ استخدام اللغة العربية في جميع المعارف والعلوم

والله ولي التوفيق .

أ.د. محمد مجدي عبد الله واصل



الباب الأول

مقدمـة الحركيـة الكيميائيـة

الباب الأول

مقدمة الحركية الكيميائية

Introduction to Chemical Kinetics

يتناول علم الحركية الكيميائية دراسة سرع وميكانيكيات التفاعلات الكيميائية. وتطبيقات هذا المجال هي كثيرة. ففي التحضيرات الصناعية للمركبات تكون لسرع التفاعلات أهمية مثلما هو الحال لثوابت الاتزان . والمعروف إن ثابت الاتزان الثرموديناميكي يوضح لنا أقصى كمية من NH_3 يمكن الحصول عليها عند درجة حرارية معلومة T من النتروجين والهيدروجين .

ولكن إذا كانت سرعة التفاعل بين H_2 , N_2 بطيئة جدًا فإن الشروع بهذا التفاعل سيكون بالتأكيد عمل غير اقتصادي. وأيضًا نرى في تفاعلات التحضير العضوي، حدوث العديد من التفاعلات المتنافسة وأن السرع النسبية لهذه التفاعلات عادة تؤثر في كمية كل ناتج. أما ما يحدث للمواد الملوثة التي تنطلق إلى الفضاء الخارجي. يمكن معرفته من التحليل الحركي لتفاعلات المحيط الخارجي .

وإضافة إلى ذلك يعد العديد من المعادن والمواد البلاستيكية للتكنولوجيا الحديثة غير مستقرة ولكن الدراسة بينت لنا أن سرعة هذه الأكسدة تكون بطيئة عند درجة حرارة الغرفة ويسمى التفاعل الكيميائي الذي يحدث في طور واحد بالتفاعل المتجانس **Homogeneous Reaction** وهو يشمل التفاعلات في طور الغاز أو في طور السائل .

إما إذا كان التفاعل الكيميائي يتضمن مواد موجودة في طورين (أو أكثر) مختلفين فيسمى بالتفاعل اللامتجانس **Hetrogeneous Reaction** كالتفاعلات التي تحدث بين المواد الغازية والصلبة أو المواد السائلة والصلبة .

ولنأخذ التفاعل المتجانس التالــي :

$$aA + bB + ... \rightarrow fF + gG + ... \qquad ... (1)$$

حيث A و B و ... و f و g و ..... هي المعاملات أي هي عدد المولات لكل مادة متفاعلة وناتجة في المعادلة الكيميائية المتوازنة .

وبالنسبة للمادة A تتناسب سرعة اختفائهـــا $\left(\frac{dn_A}{dt}\right)$ مـــع معاملتهـــا a

وكذلك الحال للمادة B تكون $\left(\frac{dn_B}{dt}\right)$ في تناسب مع b أي أن :

$$\frac{dn_A / dt}{dn_B / dt} = \frac{a}{b}$$

أو :

$$\frac{1}{a}\frac{dn_A}{dt} = \frac{a}{b}\frac{dn_B}{dt}$$

ولو فرضنا إن سرعة التفاعــل J للتفاعــل الموضــح فــي المعادلــة(1) تعرف كما يلي :

$$J \equiv -\frac{1}{a}\frac{dn_B}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dn_B}{dt} = ... = \frac{1}{f}\frac{dn_F}{dt} = \frac{1}{g}\frac{dn_D}{dt} \qquad ...(2)$$

إن وجود الإشارة السالبة في بعض الحدود أعلاه يشير إلى التنـــاقص فــي كميات المواد المتفاعلة مع الزمن .

أما سرعة التفاعل بوحدة الحجم فنرمز لهـــا بــــ r ويمكــن أن تعطــي لهذا التفاعل بالمعادلة التاليـــة :

$$r \equiv \frac{J}{V} = \frac{1}{V}\left(-\frac{1}{a}\right)\frac{dn_A}{dt} \qquad ... (3)$$

وعند حجم ثابت V تصبح هذه المعادلة بالصيغة التاليـــة :

$$r = -\frac{1}{a}\frac{d}{dt}\left(\frac{n_A}{V}\right) = -\frac{1}{a}\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} \qquad ... (4)$$

حيث أن $C_A \equiv [A]$ هو تركيز المادة A .

وهكذا يكون لدينا مصطلحان: سرعة تفاعل J وسرعة تفاعل بوحدة الحجم r وجرت العادة من قبل الكيميائيين على إعطاء r , $\frac{d[A]}{dt}$ التعبير سرعة التفاعل هذه التسمية الأخيرة في الحقيقة لم يوافق عليها المجمع الدولي للعلوم البحتة والتطبيقية والوحدات الشائعة لـ r هي $mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$. وكمثال لنظام ثابت ا حجم يحدث فيه التفاعل التالي : $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

وله تكون r :

$$r = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\tfrac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt} = \tfrac{1}{2}\frac{d[NH_3]}{dt}$$

وقد توجد للعديد من التفاعلات أن r تمتلك الصيغة العامة التالية :

$$r = k\,[A]^{\alpha}\,[B]^{\beta} \dots [L]^{\lambda} \qquad \dots (5)$$

حيث α , β , λ هي إعداد صحيحة أو أجزاؤها وان k هو ثابت التناسب ويسمى معدل ثابت السرعة Rate Constant (أو للاختصار ثابت السرعة ويقال لهذا التفاعل أنه يمتلك رتبة α نسبة إلى المادة A ورتبة β نسبة إلى المادة B والخ وإن المجموع n ($\alpha + \beta + \dots + \lambda \equiv n$) تمثل الرتبة الكلية Overall Order (أو باختصار تسمى الرتبة) للتفاعل .

وبما أن لـ r وحدات تركيز مقسومًا على الزمن أي : $(Concentration)\ (Time)^{-1}$] فإن لـ k في معادلة (5) وحدات : $(Concentration)^{1-n}\ (Time)^{-1}$ حيث n هي رتبة التفاعل. وبصورة شائعة تكتب وحدات k بالشكل $(dm^3/mol)^{n-1}\,s^{-1}$ وفي حالة n=1 (الرتبة الأولى) فإن وحدات ثابت السرعة هي s^{-1} (ثانية)$^{-1}$ ولا تعتمد على الوحدات المعبرة عن التركيز .

والمعادلة (1) تعطينا عدد المولات لكل مادة متفاعلة وناتجة في التفاعل المذكور ولكنها لا تبين لنا طريقة حدوث التفاعل أي لا تعرض لنا ميكانيكية التفاعل ولنأخذ تفكك بيروكسيد الهيدروجين بوجود عامل مساعد (I) مثالاً لنا :

$$2H_2O_2 \xrightarrow{I^-} 2H_2O + O_2 \qquad \dots (6)$$

ويعتقد أن هذا التفاعل يحدث علي خطوتين :

$$H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O_2 + IO^-$$

$$IO^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + I^- \qquad \dots (7)$$

فالتفاعل (6) لا يحتوي على المادة الوسطية IO^- أو العامل المساعد I^- الذي يستهلك في الخطوة الأولى في معادلة (7) ويتحرر في الخطوة الثانية منها. ومثالاً آخر لنأخذ تفكك N_2O_5 الغازي :

$$N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2 \qquad \dots (8)$$

وقد أعطيت الميكانيكية المتعددة الخطوات لحدوث هذا التفاعل وكما يلي :

$$\left.\begin{array}{l} a)\ N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3 \\ b)\ NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + O_2 + NO_2 \\ c)\ NO_2 + NO_3 \rightarrow 2NO_2 \end{array}\right\} \qquad \dots (9)$$

ويتضح من هذه الميكانيكية ظهور مركبين وسطين همـا NO, BO_3 أمـا الناتج النهائي للتفكك (معادلة (8)) فلا يحوي هذين المركبين. والميكانيكية التـي تعطي لأي تفاعل عند جمع خطواتها يجب أن تعطي التفاعل النهـائي الملحـوظ. وعلى هذا الأساس لنرى كيف يتحقق هذا مع المثال المذكور أعلاه :

<u>أولاً :</u> المركـب الوسـطي NO: ينـتج مـن الخطـوة (b) ويـتم اسـتهلاكه في الخطوة (c) لذا نتوقع حدوث خطوة (c) مرة واحدة لكـل مـرة تحـدث فيها خطوة (b) .

<u>ثانيًا:</u> المركب الوسطي NO_3 : يستهلك هذا المركب في الخطوتين (b) . (c) (أي يتم استهلاك اثنين من NO_3 في الخطوتين (b) , (c) أما الخطوة (a) فتنـتج مركب NO_3 واحد. لذلك نتوقع حدوث الخطوة (a) نحـو الأمـام مـرتين (لإنتاج اثنين من NO_3) مقابل حدوث خطوتي (b) , (c) مرة لكل منهمـا.

وهكذا فعند إضافة نتيجة حدوث الخطوة (a) مرتين إلى الخطوة (b) والخطوة (c) سنحصل على : $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ كما ينبغي .

ونرى أن كل خطوة في ميكانيكية التفاعل تسمى بالتفاعل الأولي (أو الأساسي) **Elementary Reaction** (أو التفاعل البسيط **Simple Reaction**) التي تتكون من خطوة أولية واحدة. أما التفاعل المعقد **Complex Reaction** فهو يتضمن خطوتين أوليتين أو أكثر .

وعلى هذا الأساس يعتبر تفكك N_2O_5 تفاعلاً معقدًا. أما تفاعل إضافة (ديلز – الدر) أي إضافة الأثيلين إلى البيوتادايين لتكوين الهكسين الحلقي فيعتقد إنه تفاعل بسيط متكون من خطوة واحدة هي :

$$CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH\ CH = CH_2 \rightarrow C_6H_{10}$$

وهناك ثمة مفهوم مهم هو الرتبة الكاذبة **Pseudo Order** ولأجل معرفة هذا المفهوم نأخذ التحلل المائي للسكروز **Sucrose** مثالاً لنا حيث ينتج الكلوكور **Glucose** والفركتوز **Fructose** :

$$\underset{\text{السكروز}}{S_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{الكلوكوز}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{الفركتوز}}{C_6H_{12}O_6}$$

وقد وجد أن سرعة التفاعل بوحدة الحجم r كما يلي : $r = k\,[\,C_{12}H_{22}O_{11}\,]$

وعلى أية حال، طالما أن المذيب (H_2O) يشارك في التفاعل فإننا نتوقع r أن تعطي كالآتي : $r = k\,[\,C_{12}H_{22}O_{11}\,]^{I}\,[\,H_2O\,]^{j}$

وبما أن الماء موجود دائمًا بكميات فائضة فإننا نتوقع من تركيزه أن يبقى تقريبًا ثابتًا خلال عملية تحلل مائي وعندئذ تكون $[\,H_2O\,]^{j}$ ثابتة .

ويظهر قانون السرعة (وهو المعادلة) التي تظهر تراكيز المواد التي تعتمد على سرعة التفاعل عند درجة حرارية ثابتة) بالصيغة التالية :

$$r = k\,[\,C_{12}H_{22}O_{11}\,]$$

حيث أن : $k = k [H_2O]^j$

هذا التفاعل يعرف بتفاعل الرتبة الأولى الكاذبة. وليس سهلاً تعيين مقدار j ولكن النتائج الحركية تشير إلى أن 6 ≈ j. والرتبة الكاذبة تحدث في التفاعلات المحفزة. فالعامل المحفز يؤثر في سرعة التفاعل من دون أن يستهلك هو خلال التفاعل .

كما أن التحلل المائي للسكروز هو تحلل مائي محفز حامضيًا. فخلال عملية التحلل يبقى تركيز الحامض H_3O^+ ثابتًا. ولكن وجد أنه عندما يتغير $[H_3O^+]$ من عملية لأخرى فإن سرعة التفاعل تكون من الرتبة الأولى نسبة إلى H_3O^+ وهكذا فإن قانون السرعة الحقيقي لتحلل السكروز المائي هو:

$$r = k'' [C_{12}H_{22}O_{11}] [H_2O]^6 [H_3O^+]$$

والتفاعل يمتلك الرتبة الثامنة. ولكن على أية حال خلال عملية التحلل فإن رتبة التفاعل الظاهرية (أو الكاذبة) هي واحد .

وتتعين قوانين السرع من قياسات سرع التفاعلات ولا يمكن استنتاجها من معاملات (عدد مولات) معادلات التفاعلات المتوازنة. ونعطي هنا بعض الأمثلة من التفاعلات المتجانسة وقوانين السرع لها المحصل عليها من القياسات العملية لسرع هذه التفاعلات :

$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ $r = k [H_2] [I_2]$

$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ $r = k [CH_3CHO]^{3/2}$

$2H_2O_2 \xrightarrow{I^-} 2H_2O + O_2$ $r = k [H_2O] [I^-]$

الباب الثاني

قيـاس سـرع التفاعـلات

الباب الثاني

" قياس سرع التفاعلات "

(Measurement of Reaction Rates)

إن المتغيرات الرئيسية لسرع التفاعلات هي درجة الحرارة والزمن وتركيز المواد المتفاعلة (أو الناتجة) . وتجري عادة معالجة المتغير الأول بوضع وعاء المواد المتفاعلة في حمام مزود بمنظم يثبت درجة الحرارة أما معالجة الزمن لا تقتصر على استخدامنا لساعة توقيت مضبوطة وإنما أيضًا على قرارنا حول بداية الشروع في التوقيت. حيث إن في الكثير من التفاعلات التي ندرسها يتطلب مزج المواد المتفاعلة ، وهذه العملية لا تتم أنيًا .

وإضافة إلى ذلك إذا كان يتطلب إجراء التفاعل عند درجة حرارة معينة ، فهذا يعني إننا نحتاج إلى وقت لإيصال المواد المتفاعلة إلى تلك الدرجة الحرارية صحيح أن هذه النقاط لا تؤثر بدرجة كبيرة في حالة التفاعلات البطيئة ولكنها بالتأكيد ليس كذلك مع التفاعلات السريعة .

أما قياسات المتغير الثالث (التركيز) فهي الأكثر صعوبة. فالتفاعل ليس ساعة توقيت نشاء متى نريد إيقافه من أجل تعيين التركيز عند زمن معين . ومع ذلك فهناك العديد من الطرق التي يمكن إتباعها لتعيين (r) سرعة التفاعل بوحدة الحجم وذلك بمتابعة التغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة كدالة للزمن (أو عند فترات زمنية مختلفة) ومن بين الطرق المستخدمة لهذا الغرض هي :

الطـــرق الكيميائيـــــة :

هنا يتم وضع وعاء التفاعل في حمام مائي عنـــد درجـــة حـــرارة ثابتـــة وعند فترات زمنية معينة نقوم بأخذ عينات من وعـــاء التفاعـــل. ونعمـــل علـــى إبطاء أو توقيف التفاعل ومن ثـــم نحلـــل المـــزيج بســـرعة باســـتخدام التقنيـــة الكيميائية المعروفة .

أما كيف نبطء التفاعل فهناك العديد من الطرق أو الخطوات الممكن إتباعها من بينها تبريد العينة لدرجات منخفضة أو إزالة العامل المساعد (إذا كان التفاعل محفزًا) أو بالتخفيف العالي لمزيج التفاعل أو بإضافة مادة تتفاعل بسرعة مع أحد المواد المتفاعلة .

الطـــرق الفيزيائيـــــة :

وهي تكون عـــادة أكثـــر دقـــة مـــن الطـــرق الكيميائيـــة وفيهـــا نقـــيس خاصية فيزيائيـــة للنظـــام المتفاعـــل كدالـــة مـــع الـــزمن . أي بهـــذه الطريقـــة يمكننا تتبع التفاعل وهـــو مســـتمر مـــن دون الحاجـــة إلـــى أخـــذ جـــزء منـــه وإيقافه من أجل تحليله .

إن التفاعل في الطور الغازي يمكن أن يؤدي إلى تغير في الضـــغط وبـــذا لمتابعة هذا التفاعل نقوم بقياس (الخاصية الفيزيائية) الضغط عند فترات زمنيـــة معينة ومثالاً على هذا من التفاعلات هو تفكك N_2O_5 التالـــي :

$$2\,N_2O_{5(g)} \rightarrow 4\,NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

حيث يتضح أنه لكـــل مـــول واحـــد مـــن N_2O_5 بعـــد تفككـــه نحصـــل على $^5/_2$ مول من النواتج وهكـــذا فضـــغط النظـــام يـــزداد باســـتمرار التفاعـــل. وتعتبر هذه الطريقة غير مناسبة لتفاعلات يتـــرك فيهـــا الضـــغط الكلـــي ثابتًـــا من دون تغيير. ولتفاعلات فـــي المحاليـــل. ويمكـــن اســـتخدام طـــرق التحليـــل

الطيفية في تحليل مزيج التفاعل حتى لتلك التي لا يحــدث فيهــا تغيــر بالضـــغط فمثلاً للتفاعـــل :

$$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightarrow 2HBr_{(g)}$$

ويمكن متابعة التفاعل وذلك بمراقبة شدة امتصاص الضوء المرئي من قبل البروم مع الزمن ، حيث باستمرار التفاعل أعلاه نتوقع انخفاض في الامتصـــاص يتناسب مع سرعة اختفاء غاز البروم .

أما التفاعلات في طور السائل التي تحدث مع تغير ملحــوظ فــي الحجــم فيمكن متابعتها وذلك بإجراء التفاعل داخل جهــاز قيــاس التمــدد **Dilatometer** (وهو عبارة عن وعاء ينتهي بأنبوبة شعرية مدرجة) وفي حالة التفاعلات التـــي تتضمن تغير في الفعالية البصرية **Optical Activity** (وهي تأثير المــادة فـــي دوران مستوى استقطاب الضوء) فيمكن متابعتها بقياس زاوية الدوران البصـــري (أو زاوية دوران مستوى الاستقطاب) .

وهذه الطريقة لها أهمية تاريخية لأن تطبيقها على التحلل المائي للســكروز يعتبر أول تجربة عملية حركية في عام **1850** من قبل ويلمي وذلـــك باســتخدامه جهاز البولاريمتر **Polarimeter** .

وإذا كان لدينا تفاعل يتضــمن تغيــر فـــي عـــدد أو طبيعـــة الأيونـــات الموجودة في المحلول فـــإن مثـــل هـــذا النـــوع مـــن التفاعـــل يمكـــن متابعتـــه بقياس التوصيلية الكهربائية للمحلول حيث إن الأكثر شيوعًا هو أن المواد المتفاعلة يتم مزجها وحفظها في أوعية مغلقة وهذه الطريقـــة تعـــرف بطريقـــة الســـكون (أو الركود) **Static Method** .

في حين هناك طريقة أخرى تعرف بطريقـــة الجريـــان **Flow Method** التي فيها تدخل المواد المتفاعلة إلى وعاء التفاعل (الذي يحفظ عند حرارة ثابتة) وإن النواتج تتدفق باستمرار خارجًا .

وبعد مرور فترة وجيزة على حدوث التفاعل سنصل إلى حالة ثبات في وعاء التفاعل وستبقى التراكيز عند فتحة الخروج ثابتة مع الزمن. وبهذا يمكننا متابعة التفاعل وذلك بإدخال تراكيز مختلفة من المواد المتفاعلة وبالمقابل نقيس التراكيز عند فتحة الخروج .

إن طرق متابعة التفاعلات المذكورة لحد الآن هي محددة لتفاعلات ذات أعمار النصف مساوية على الأقل لبضع ثواني (وعمر النصف هو الزمن اللازم لتفاعل نصف التراكيز البدائي للمواد المشاركة في التفاعل) في حين هناك العديد من التفاعلات الكيميائية المهمة التي تمتلك أعمار أنصاف تتراوح بين 10^{0} إلى 10^{-11} ثانية ويمكننا أن نطلق على هذه التفاعلات بالتفاعلات السريعة. وهذه التفاعلات يمكن دراستها بعدة طرق، من بينها طرق الجريان السريع **Rapid = Flow Methods** وطرق التراخي **Relaxation Methods** .

ونجد في نظام الجريان المستمر في طور السائل والمواد المتفاعلة **B , A** تدفع بسرعة إلى الجزء **M** حيث تمتزج فيه المواد المتفاعلة (والامتزاج يحدث في فترة 0.5×10^{-3} إلى 10^{-3} ثانية) .

ومن ثم يمر المزيج خلال أنبوبة المراقبة الضيقة. حيث عند النقطة **P** (على طول هذه الأنبوبة) يمكننا استخدام أحد الطرق الفيزيائية (عادة نقيس امتصاص الضوء عند الطول الموجي الذي يمتص عند إحدى المواد المتفاعلة) لتعيين تركيز إحدى المواد المتفاعلة. فإذا رمزنا لسرعة جريان المزيج خلال أنبوبة المراقبة بالرمز **v** والمسافة بين جزء المزج **M** ونقطة المراقبة **P** نعطيها الرمز **x** عندئذ نعبر عن الزمن **t** منذ بداية التفاعل بـ $t = \frac{x}{v}$.

ونظرًا لكون المزيج عند النقطة **P** يزود باستمرار بالمواد المتفاعلة الممتزجة حديثًا. فإن التراكيز عند النقطة **P** سيبقى ثابتًا. وعلى هذا الأساس من

أجل متابعة التفاعل نقوم بتغير مسافة المراقبة x ومعدل الجريان v حيث سنحصل على تراكيز في فترات زمنية عديدة .

وتطبق هذه الطرق على تفاعلات ذات أعمار أنصاف بين 10^{1} إلى 10^{-3} ثانية أما سبب تحددها إلى هدا المدى فقط فهو يرجع إلى الوقت اللازم لامتزاج المواد المتفاعلة وإن مشكلة الامتزاج هذه قد تمكن التغلب عليها من قبل العالم إيجن Eigen وذلك باستخدام طرق التراخي .

حيث يؤخذ نظام فيه تفاعل متعاكس في حالة اتزان وتؤثر بصورة مفاجئة على أحد المتغيرات التي تعين موقع الاتزان (كالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة أو الضغط) وعندئذ باستخدام أجهزة عالية الحساسية أي سريعة الاستجابة يمكننا مراقبة تراخي النظام .

إذن التراخي هو انتقال النظام إلى موقع إتزان جديد بعد أن تعرض لاضطراب مفاجئ ، ويمكن استخدام أجهزة الامتصاص الطيفية لمراقبة التراخي حيث أن التغير في شدة امتصاص مادة متفاعلة أو ناتجة مع الزمن يعطي معلومات عن التغيرات في التركيز في المحلول .

كما إن طرق الجريان السريع والتراخي قد استخدمت لقياس سرع تفاعلات حامض – قاعدة (Proton – Transfer) وتفاعلات أكسدة – اختزال (Electron – Transfer) وتفاعلات تكوين أيون – معقد (Complex – Ion – Formation) وتفاعلات تكوين زوج أيوني Ion – Pair Formation .

تكامل قوانين السرع : Integration of Rate Laws :–

وبصورة عامة تعتمد سرعة تفاعل كيميائي على تراكيز

المواد المتفاعلـــة . وكـــذلك يمكـــن أن تعتمـــد ســـرعة التفاعـــل علــــى تركيـــز أو تراكيــــز المـــواد الناتجـــة مـــن التفاعـــل أو علـــى مـــواد قـــد لا تظهـــر في المعادلة المتوازنة . والمعادلة التفاضلية التـــي تعبـــر عـــن الســـرعة كدالـــة لتركيز أي من المـــواد (المـــؤثرة علـــى ســـرعة التفاعـــل) تســـمى بقـــانون السرعة **Rate Law** للتفاعل .

وفي الكثير من الحالات يعكس قانون السرعة معـــاملات التفاعـــل ولكـــن ليس ضروريًا أن يكون هذا ممكنًا دائمًا. حيـــث يجـــب تعيـــين قـــانون الســـرعة من قياسات سرع التفاعل وليس استنباطها من معـــاملات التفاعـــل فمـــثلاً وجـــد أن عملية بلمرة البروبان الحلقي **Cyclo Propane** إلى البروبين **Propene** مـــن تفاعـــلات المرتبـــة الأولـــى وإن قانـــون السرعـــة هـــو :

$$\frac{d[\text{البروبين}]}{dt} = k\,[\text{البروبان الحلقي}]$$

فـــي حيـــن وجـــد أن تفكـــك N_2O_5 الغـــازي :

$$2\,N_2O_{5(g)} \rightarrow 4\,NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

يتبع قانون السرعة التالي :

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k\,[N_2O_5]$$

وبذلك فهو تفاعل من المرتبة الأولى أيضًا.

والآن بما أن قوانين السرع هي معادلات تفاضلية تعبر عن سرعة التغيـــر في التراكيز عند أية مرحلة من التفاعل فإن إجراء تكامل لهذه المعادلات ســـيعطي تعابير للتراكيز الفعلية عند أية فترة زمنية. وقبل أن نستمر في متابعـــة عرضـــنا لهذا الموضوع ، نفترض ما يلي :

<u>أولاً :</u> يجري التفاعل عند درجة حرارة ثابتـــة، حيـــث عنـــد الحـــرارة الثابتـــة يكون **k** (ثابت السرعة **Rate Constant**) ثابتًا .

ثانيًا : يكون الحجم ثابت، وبذا يمكن التعبير عن r (سرعة التفاعل بوحدة الحجم) بالعلاقة المعطاة في المعادلة التالية . $r = \frac{1}{a} . \frac{d[A]}{dt}$

ثالثًا : يكون التفاعل غير متعاكس (وهذا ممكن في حالة كون مقدار ثابت التوازن عالي جدًا) .

والآن نستمر لنتطرق إلى المعادلات التفاضلية والمتكاملة للتفاعلات بمختلف رتبها وكما يلي :

تفاعلات الرتبة الأولى : First – Order Reactions :–

لنفترض أن التفاعل : $aA \rightarrow$ Products (نواتج) .

هو تفاعل من الرتبة الأولى وله : $r = k [A]$

وبالاستعانة بمعادلتي (4) , (5) يمكن كتابة قانون السرعة كالآتي :

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad \dots (1)$$

وعند تحديد k_A على أساس $k_A \equiv ak$ سيكون عندنا

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A] \quad \dots (2)$$

إن استخدامنا للرمز السفلي A (في k_A) هو من أجل تذكريننا بأن ثابت السرعة هذا يشير إلى سرعة التغير في تركيز المادة A .

وعند النظر الي معادلة (2) يتبين أنها تتضمن متغيرين هما: [A] ,t والآن نرتب هذه المعادلة بشكل يكون المتغيران مفصولين على جهة المعادلة وكما يلي :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_A t \quad \dots (3)$$

وإذا رمزنا لتركيز المادة A عند زمن صفر بـ $[A]_o$ وعند زمن t بـ [A] وفي حالة وجود غازات في المواد المتفاعلة من الممكن استخدام ضغط الغاز بدلاً من تركيزه ، وأجرينا تكامل لمعادلة (2) . بين هذه الحدود سنصل الي :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = - \int_0^t k_A dt$$

ومنها نحصل على :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = - k_A t \qquad ...(4)$$

أو تكتب بالصيغة التالية :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t} \qquad ...(5)$$

(حيث إنه إذا كان $\ln x = s$ فإن $x = e^s$) .

أما الزمن اللازم لاختزال التركيز البدائي للمادة المتفاعلة قبل التفاعل إلى نصف قيمته الأصلية يسمى بعمر النصف **Half Life Time** للتفاعل (ويرمز له $t_{1/2}$) وعلى هذا الأساس، إذا جعلنا $[A] = ½ [A]_0$ و $t = t_{1/2}$ في معادلة (4) سنحصل على : $\ln ½ = - k_A t_{1/2}$

أو : ...(6) (لتفاعل المرتبة الأولى)

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_A}$$

(لأن : $\ln ½ = - \ln 2 = - 2.303 \ln 2 = - 0.693$)

<u>**مثال (1) :**</u>

لقد تم متابعة الضغط الجزئي لغاز أوزوميثان **Azomethane** ($CH_3N_2CH_3$) في فترات زمنية معينة عند درجة حرارة **600K** وكانت النتائج كما هي مدونة أدناه :

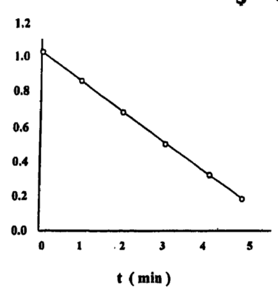
t (s)	0	1000	2000	3000	4000
P ($CH_3N_2CH_3$) mmHg	8.2×10^{-2}	5.72×10^{-2}	3.99×10^{-2}	2.78×10^{-2}	1.94×10^{-2}

أثبت أن التفكك $CH_3N_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_3 + N_2$ هو من الرتبة الأولى بالنسبة للأوزوميثان . ثم أوجد ثابت السرعة عند هذه الدرجة الحرارية .

الحـــل :

من هذه النتائج نرسم $\ln (P / P_o)$ مقابل الزمن (حيث $P_o = 8.2 \times 10^{-2}$)

وكما هو مبين بالشكل التالي :



ومنه يتضح إننا حصلنا على خط مستقيم ليؤكد أن التفاعل من الرتبة الأولى وإن ميل هذا الخط (فـي الشـكل) يسـاوي $- 3.6 \times 10^{-4}$ ، وبمـا أن الميـل يساوي $k_A -$ عندئذ تكون : $k_A = 3.6 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

مثال (2) :

تم الحصـول علـى النتـائج المدرجـة أدنـاه لتفاعـل أيزومـرة ألــ P – Tolyl Isocyanide إلي P – Tolunitrile عند درجة حرارة 190^o c :

t (min)	9.0	14.0	19.0	25.0
P – Tounitrile (/)	17.5	27.0	35.0	43.0

اثبت أن هذا التفاعل هو من الرتبة الأولـى ثـم أوجـد ثابـت السـرعة وعمر النصف التفاعل .

الحـــل :

لم يعط مباشرة في هذا المثال تركيز المادة المتفاعلـــة (P – Tolyl Iso Cyanide وللاختصـار سنكتبها Iso) وهو يتناسب مـــع (100- / Tolunitrile)

أي نكتب :

$$[Iso] = b (100- / Tolunitrile)$$

حيث b هو ثابت التناسب. وعند أخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على :-

$$\ln [iso] = \ln b + \ln (100 - / Tolunitrile)$$

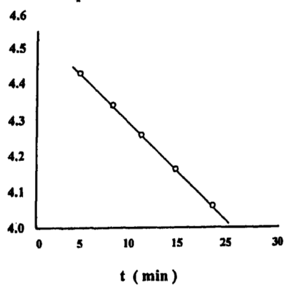
أو :

$$\ln [iso] - \ln b = \ln (100 - / Tolunitrile)$$

والآن نرتب النتائج السابقة بدلالة تراكيز المادة المتفاعلة وكما يلي :

t (min)	0.0	9.0	14.0	19.0	25.0
(100 - / Tolunitrile)	100	82.5	73.0	65.0	57.0
ln [Iso] – lnb	4.61	4.41	4.29	4.17	4.04

نرسم بياني بين (ln [Iso] – lnb) مقابل t وكما يلي :



وواضح أن التفاعل هو من الرتبة الأولى لأننا حصلنا على خط مســتقيم.

ومن هذا الشكل يظهر الميل مساويًا إلى -2.28×10^{-2} وعندئذ فإن k_{iso} ستساوي $2.28 \times 10^{-2}\ min^{-1}$ أما $t_{1/2}$ للتفاعل فهي :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_{iso}} = \frac{0.693}{2.28\times10^{-2}} = 30.4\ \text{min}$$

<u>مثـــال (3) :</u>

التفاعل التالي يحدث في الحالة الغازية :

$$(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3 \rightarrow 2(CH_3\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_3) + C_6H_6$$

ومن النتائج المدونة أدناه ، اثبت أن التفاعل هو من الرتبة الأولى ثم أوجــد ثابــت السرعة له .

t (min)	0	2	6	10	18	26	34	46
P_{tot} (atm) (الضغط الكلي)	0.2362	0.2362	0.2466	0.2613	0.277	0.3051	0.3569	0.3609

<u>الحــــل :</u>

إن التفاعل المذكور أعلاه يمكن كتابته بالصيغة التالية للتبسيط : $A \rightarrow 2B + C$

لنرمــز $P_o(A)$, $P_o(B)$, $P_o(C)$ للضـــغوط البدائيـــة للمـــواد A , B , C على التوالي وبعد مرور زمن t سيتفاعل P_x مـــن المـــادة A ليعطـــي $2P_x$ مـــن المادة B و P_x من المادة C. وعليه سيكون الضغط الكلي P_{tot} كما يلي :

$$P_{tot} = (P_o(A) - P_x) + (2P_x) + (P_x) = P_o(A) + 2P_x$$

أو أن :

$$P_x = \frac{P_{tot} - P_o(A)}{2}$$

وهكذا إذا كان معلومًا كل من الضـــغط البـــدائي والضـــغط بعـــد مـــرور زمن t فإننا نستطيع إيجاد الضغط المتبقي مـــن A (أي $P(A)$ هـــو الضـــغط المتبقي) وهنا سيكون :

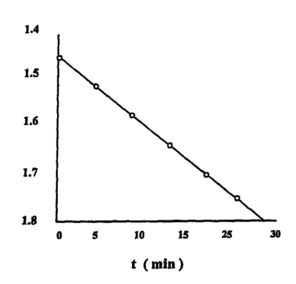
$$P(A) = P_o(A) - P_x$$

$$= P_o(A) - \left(\frac{P_{tot} - P_o(A)}{2}\right) \quad = \frac{3}{2} P_o(A) \ \frac{1}{2} P_{tot}$$

والآن نرتب النتائج المعطاة أعلاه في هذا المثال على النحو التالي :

1 (min)	0	2	6	10	18	26	34	46
P (A)	0.2362	0.2320	0.2237	0.2158	0.2018	0.1882	0.175	0.1589
-ln P (A)	-1.443	-1.461	-1.498	-1.533	-1.601	-1.670	-1.738	-1.840

والآن نرسم بياني بين $\ln P(A)$ والزمن t كما هو مبين بالرسم التالي :



ويظهر من الشكل إننا حصلنا على خط مستقيم ليؤكد أن التفاعل من الرتبة الأولى

أما ميله فيساوي $8.5 \times 10^{-3}\ min^{-1}$ – وبالتالي فإن : $k_A = 8.5 \times 10^{-3}\ min^{-1}$

تفاعلات الرتبة الثانية : Second – Order Reactions

في هذا النوع من التفاعلات تتناسب سرعة التفاعل طرديًا مع حاصل ضرب مادتين فاعلتين أي متساويتي أو مختلفتي التركيز البدائي . ومثالاً على الحالة الأولى نأخذ تفاعل الرتبة الثانية التالي $aA \rightarrow products$ الذي يكون له $r = k[A]^2$ وعندئذ تمكننا أن نكتب : $\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^2 \qquad (\text{حيث أن : } k_A \equiv ak)$$

وعند إجراء التكامل لهذه المعادلة بين $[A]_0$ عند $t = 0$ و $[A]$ عند زمن يساوي t نحصل على :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]_0} d[A] = -k_A \int_0^t dt$$

ومنها نحصل على :-

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t \qquad \dots (7)$$

والتي عند ترتيبها تعطي :-

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_A t [A]_0} \qquad \dots (8)$$

وهكذا يتضح من معادلة (7) أنه من أجل التحقق عن أن التفاعل من الرتبة الثانية يجب أن نحصل على خط مستقيم عندما نرسم $\frac{1}{[A]}$ مقابل الزمن وإن ميل هذا المستقيم سيساوي k_A لهذا التفاعل . أما المعادلة (8) فتساعدنا على تعيين التركيز عند أي زمن بعد بداية التفاعل وذلك عندما يكون كل من k_A و $[A]_0$ معلومًا. وإذا أردنا معرفة عمر نصف التفاعل نعوض في معادلة (8) كما فعلنا سابقًا عن $[A]$ بـ $\frac{1}{2}[A]_0$ وعن t بـ $t_{1/2}$ لنحصل على :

$$t_{1/2} = \frac{I}{k_A [A]_0} \qquad \dots (9)$$

ومن هذه المعادلة يتضح أن عمر نصف تفاعلات الرتبة الثانية يعتمد على تركيز A البدائي والآن لنأخذ تفاعلاً آخر (ذا مواد متفاعلة مختلفة التركيز البدائي) كالتالي :-

$$aA + bB \rightarrow \text{products} \qquad \dots (10)$$

حيث تعطي r لهذا التفاعل كالآتي : - $r = k[A][B]$

والآن سيكون قانون السرعة لهذا النوع من التفاعلات كما يلي :-

$$\frac{1}{a}\ \frac{d[A]}{dt} = -\ k\,[A]\,[B] \qquad \dots (11)$$

ومن أجل تكامل هذه المعادلة فإنه يجب علينـــا ربــط التركيـــز [B] بـــالتركيز [A] وكما يلي :-

نرمز أولاً لتركيزي B , A البدائيين بالرمزين $[A]_o$, $[B]_o$ على التوالي ويعطي الرمز x ليمثل عدد المولات بوحدة الحجم المتفاعلة من المادة A بعد مرور زمن t . وهذا يعني أن التركيز المادة A عند زمن t يعطي بـــ :

$$[A] = [A]_o - x \qquad \dots (12)$$

ومن معاملات التفاعل فـــي معادلـــة (10) يظهـــر أن مقـــدار المـــولات بوحدة الحجم المتفاعلة من المـــادة B عنـــد زمـــن t هـــي $\left(\frac{b}{a}\right)$ x وبالتـــالي فإن [B] ستكون :

$$[B] = [B]_o - \left(\frac{b}{a}\right) x \qquad \dots (13)$$

نعوض عن x من معادلة (12) في معادلة (13) لنحصل على :

$$[B] = [B]_o\, ba^{-1} [A]_o + ba^{-1} [A] \qquad \dots (14)$$

والآن نعوض معادلة (14) في معادلة (11) ثم نجري التكامل وكما يلي :-

$$\int_1^2 \frac{1}{[A]([B]_o - ba^{-1}[A]_o + ba^{-1}[A])}\, d[A] = -\int_1^2 ak\, dt \quad \dots (15)$$

هذه المعادلة تحتوي على متغيرين هما [A] , t

ولأجل التبسيط في المتابعة نعطي التمثيلات التالية :-

$$p = [B]_o - ba^{-1}[A]_o \qquad s = ba^{-1} \qquad u = [A]$$

وستأخذ إذن معادلة (15) الصيغة المبسطة التالية :-

$$\int \frac{1}{u(p + su)}\, du = -\int ak\, dt$$

وحيث أن تكامل الطرف الأيسر معروف في كتب الرياضيات وهو يساوي :-

$$\int u \frac{1}{u(p+su)} du = -\frac{1}{P} \ln \frac{P+su}{u} \quad (\text{for } P \neq 0)$$

وهكذا ستكون معادلة (15) بالشكل التالي :-

$$\frac{1}{[B]_0 - ba^{-1}[A]_0} \ln \frac{[B]_0 - ba^{-1}[A]_0 + ba^{-1}[A]}{[A]} \Big]_1^2$$

$$= ak(t_2 - t_1) \qquad \ldots (16)$$

وبعد الاستعانة بمعادلة (14) يمكننا كتابة معادلة (16) بالصيغة التالية :

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[B]}{[A]} \Big]_1^2 = k(t_2 - t_1) \qquad \ldots (17)$$

وبما أن $[A], [B]$ هي تراكيز عند زمن t وأن $[A]_0, [B]_0$ هي تراكيز عند $t = 0$ عندئذ يمكننا كتابة معادلة (17) كالآتي :-

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = kt \qquad \ldots (18)$$

ومن هذه المعادلة يتضح أنه اذا رسمنا طرفها الأيسر مقابل الزمن فسوف نحصل علي خط مستقيم ميله يساوي k

<u>مثـــال (4) :</u>

تم الحصول على النتائج المدونة أدناه للتفاعل $aA \rightarrow$ products

t (s)	0	10	25	40	75	100	150
[A] (mol m^{-3})	1.00	0.95	0.88	0.82	0.71	0.65	0.55

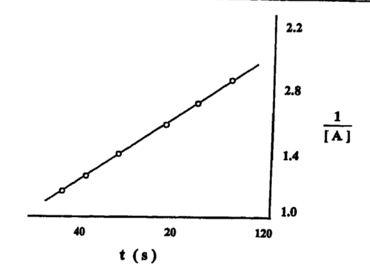
اثبت أن هذا التفاعل من الرتبة الثانية ثم أوجد قيمة k_A

<u>الحـــل :</u>

حتى يكون التفاعل من الرتبة الثانية فإنه يجب الحصول على خط مستقيم عندما نرسم قيم $\frac{1}{[A]}$ مقابل الزمن t وعليه نرتب النتائج أعلاه كالآتي :

والآن نرسم $\frac{1}{[A]}$ مقابل t وكما هو مبين أدناه :

t (s)	0	10	25	40	75	100	150
$\frac{1}{[A]}$ ($dm^3\ mol^{-1}$)	1.00	1.05	1.14	1.22	1.41	1.54	1.82



إن ظهور خط مستقيم هنا هو دلالة على أن التفاعل من الرتبة الثانية .

أما الميل فمن الشكل يساوي $0.0055\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ وهو يمثل قيمة k_A .

مثـــال (5) :

اثبت أن النتائج المدونة أدناه للتفاعل $A + B \rightarrow Products$ هي لمعادلـــة سرعة من الرتبة الثانية (رتبة أولى بالنســبة للمـــادة A ورتبـــة أولـــى بالنســبة للمادة B) ثم أوجد قيمة k .

t (s)	167	320	490	914	1190	∞
[A] ($mol\ dm^{-3}$)	0.0990	0.0906	0.0830	0.0706	0.0652	0.0424
[B] ($mol\ dm^{-3}$)	0.0566	0.0482	0.0406	0.0282	0.0229	0.0000

الحـــل :

كما هو واضح من النتائج أعلاه لم تعط قيمتا $[A]_o$, $[B]_o$ لذلك لا يمكننا استخدام معادلة (18) مباشرة، في حين يمكننا معرفة الفرق بين قيمتي $[A]_o$ و $[B]_o$ من النتائج عند الزمن $t = \infty$ (أو عند أي وقت آخر) والآن لنكتب معادلة (18):

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]/[A]_0}{[B]/[B]_0} = kt$$

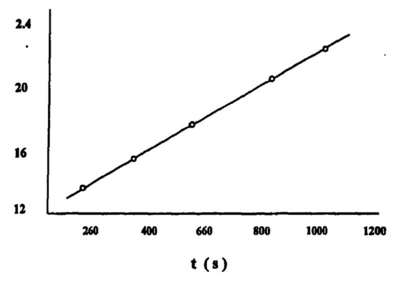
نرتب هذه المعادلة بالشكل التالي :

$$\frac{1}{[A]_0 [B]_0} \ln \frac{[A]}{[B]} - \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} = kt$$

أما الآن فنرتب النتائج المعطاة بالمثال أعلاه كالآتي :

t (s)	167	320	490	914	1190
$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]}{[B]}$	13.2	14.9	16.9	21.6	24.7

وعند رسم العلاقة بين $\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]}{[B]}$ مقابل الزمن t وكما هو موضح أدناه :



t (s)

ومن هذا الشكل يتبين أن التفاعل هو من الرتبة الثانية (كوننا حصلنا على خط مستقيم) وأن ميله يساوي 1.12×10^{-2} $dm^3\ mol^{-1}s^{-}$ وهو يمثل قيمة k .

<u>تفاعلات الرتبة الثالثة : Third-Order Reactions :-</u>

في هذا النوع من التفاعلات تظهر حالتين :

<u>الأولى :</u> تراكيز المواد المشاركة في التفاعل تكـون متسـاوية (كـأن تتفاعـل مادة واحدة) : $aA \rightarrow products$

وأن r تتناسب مع مكعب التركيز المتبقي [A] ، أي أن : $r = k [A]^3$

ونكتب إذن قانون السرعة بالصيغة التالية :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A]^3 \qquad \dots (19)$$

<u>الثانية :</u> تراكيز المواد المشاركة في التفاعل غير متساوية :

هنا قد يحتوي التفاعل على مادتين كالآتي : $aA + bB \rightarrow products$

وإن r تتناسب مع حاصل ضرب التركيز المتبقي لإحدى المادتين ومربـع التركيز المتبقي للمادة الثانية، أي أن: $r = k [A]^2 [B]$ وبذا نكتب قانون السرعة هنا كالتالي :

$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -k [A]^2 [B] \qquad \dots (20)$$

وقد يحتوي التفاعل على ثلاث مواد كالآتي : $aA + bB + cC \rightarrow products$

وهنا تتناسب r مع حاصل ضرب التراكيز المتبقية لكل مادة أي أن :

$r = k [A][B][C]$ ونكتب قانون السرعة كما يلي :

$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A][B][C] \qquad \dots (21)$$

إن عملية إجراء التكامل لقوانين السرعة المبينة في معادلات (19) و (21) (20) , هي مطولة وليس فيها من جديد ولـذا سـنكتفي بـذكر النتـائج النهائيـة وكما يلي :-

<u>1- لتفاعل الرتبة الثالثة من نوع $aA \rightarrow products$:-</u>

ويمكن الحصول على النتيجة التالية :

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_A t \qquad \dots (22)$$

أو $$[A] = \frac{[A]_0}{(1+2k_A t[A]_0^2)^{1/2}} \quad ...(23)$$

وعمر النصف لهذا التفاعل يكتب كالتالي :-

$$t_{1/2} = \frac{3}{2[A]_0^2 k_A} \quad ...(24)$$

2- لتفاعل الرتبة الثالثة من نوع $aA + bB \rightarrow products$:-

ويكون :

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0}\left(\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} + \frac{b}{a[B]_0 - b[A]_0}\ln\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) = -kt \quad ...(25)$$

حيث تعطي [B] بواسطة معادلة (23) السابقة الذكر .

3- لتفاعل الرتبة الثالثة من نوع : $aA + bB + cC \rightarrow products$:-

نحصل على :

$$\frac{a}{\delta_{ab}\delta_{ac}}\ln\frac{[A]}{[A]_0} + \frac{b}{(-\delta_{ab})\delta_{bc}}\ln\frac{[B]}{[B]_0} + \frac{c}{\delta_{ac}\delta_{bc}}\ln\frac{[C]}{[C]_0} = -kt \quad ...(26)$$

حيث أن :-

$\delta_{ab} \equiv a[B]_0 - b[A]_0$ و $\delta_{ac} \equiv a[C]_0 - c[A]_0$ و $\delta_{bc} \equiv b[C]_0 - c[B]_0$

ونجد إن تفاعلات الرتبة الثالثة هي نادرة الحدوث وهناك أمثلة قليلة معروفة على هذا النوع من التفاعلات ولنذكر بعضها هنا (وهي تفاعلات غازية) :

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$, $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$

$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$, $2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

تفاعلات الرتبة صفر : Zero – order Reactions :-

خلافًا لما لاحظناه عندما تكلمنا سابقًا عن التفاعلات بمختلف رتبها فإن في هذا النوع من التفاعلات لا تعتمد سرعة التفاعل على تركيز أو تراكيز المواد المتفاعلة وغالبًا نصادف هذه التفاعلات في دراسة التفاعلات الفوتوكيميائية والتفاعلات المحفزة .

فإذا تم امتصاص الأشعة الساقطة كليًا (هذه الأشعة تقوم بتهييج الجزيئات لتمكنها من الدخول في تفاعل) فإن سرعة التفاعل لا تعتمد على التركيز البدائي للمادة المتفاعلة وكذلك إذا أجرى تفاعل على سطح عامل محفز فإن التفاعل لا تعتمد على التركيز المادة المتفاعلة عندما يكون التركيز غالبًا بما فيه الكفاية ليغطي سطح المحفز كليًا . ولنأخذ التفاعل التالي مثالاً لهذه الرتبة : $A \rightarrow products$

وستكون r هنا معطاة بالشكل $r = k_o$ وهكذا فقانون السرعة يكتب :-

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_o \qquad \ldots (27)$$

أو :

$$d[A] = -k_o\, dt \qquad \ldots (28)$$

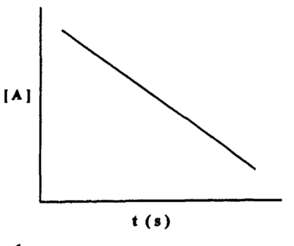
وتجري التكامل لهذه المعادلة :

$$\int_{[A]_o}^{[A]} d[A] = -k_o \int_0^t$$

ومنها نحصل على :-

$$[A]_o - [A] = k_o\, t$$

وإذا رسمنا [A] مقابل الزمن t فإننا سنحصل على خط مستقيم ميله يساوي k_o وكما هو موضح بالشكل التالي :-



أما لإيجاد $t_{1/2}$ فينبغي التعويض عن [A] بـ $\frac{1}{2}[A]_o$ وعن t بـ t_1 في معادلة (29) وستكون النتيجة كما يلي :-

$$t_{1/2} = \frac{[A]_o}{2k_o} \qquad ... (30)$$

مثـــــال (6) :

وجد لتفاعل من الرتبة الأولـــى، أنــه بعــد 350s قــد بقـــى 25% مـــن المادة المتفاعلة . أوجد ثابت السرعة ثــم كــم سيســتغرق لتفاعــل 90% مـــن المادة المتفاعلة ؟

الحـــــل :-

نستخدم معادلة (4)

$$\ln \frac{[A]}{[A]_o} = - k_A t$$

عند الزمن 350s يكون $[A] = 0.28\,[A]_o$ وعندئذ : $k_A = 3.64 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

والآن ما هو الزمن لتفاعل 90% (أو بقاء 10%) من المادة المتفاعلة :

نستخدم نفس القانون أعلاه .

$$\ln \frac{0.1[A]_o}{[A]_o} = - (3.64 \times 10^{-3}\ s^{-1})\ (t) \qquad t = 633\ s$$

مثـــــال (7) :

تم دراسة التحلل المائي للسكروز بوجود حامض HCl وذلــك باســتخدام جهاز البولاريمتر حيث حصلنا على زوايا الدوران البصري α (بالدرجات) عند فترات زمنية مختلفة وكالآتي :-

t (min.)	0	10	20	40	∞
α (deg.)	+ 32.4	+ 28.8	+ 25.5	+ 16.9	-11.1

بين أن التفاعل من الرتبة الأولى ثم أوجد ثابت السرعة .

الحـــــل :

إذا رمزنا بـــ α_α , α_o لزاويتي الدوران عند $t = \infty , t$ على التوالي والرمز α_t للزاوية بعد زمن t عندئذ ستكون $\alpha_o - \alpha_\alpha$ متناسبة مع التركيز البـــدائي $[A]_o$

في معادلة (4) ، أما $\alpha_t - \alpha_\infty$ فهي تكافئ التركيز المتبقي [A] بعد زمن t ، وهكذا نكتب معادلة (4) بالصيغة التالية :

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{2.303}{t} \log \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha t - \alpha_\infty)}$$

وعند الزمن : t = 10 min فإن المعادلة أعلاه تعطي :-

$$k_A = \frac{2.303}{10} \log \frac{\{+32.4-(-11.1)\}}{\{+28.8-(-11.1)\}} = 0.008625 \text{ min}^{-1}$$

وعند الزمن : t = 20 min سنحصل على :-

$$k_A = \frac{2.303}{20} \log \frac{\{+32.4-(-11.1)\}}{\{+28.8-(-11.1)\}} = 0.008625 \text{ min}^{-1}$$

وعند الزمن : t = 40 min نحصل على : $k_A = 0.008717 \text{ min}^{-1}$

ومن النتائج يتضح أن التفاعل من الرتبة الأولى وذلك بسبب ثبوتية قيم k_A ويمكن استخدام الطريقة البيانية في حل هذا المثال وذلك برسم $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ مقابل الزمن t حيث لتفاعل من الرتبة الأولى سنحصل على خط مستقيم ميله يساوي k_A − .

<u>مثـال (8) :</u>

تم دراسة حركية التحلل المائي لا يستر خلات المثيل بوجود 0.05M من HCl كعامل محفز بمعايرة المحلول المتفاعل مع قاعدة قياسية ، وندون أدناه النتائج التي تم الحصول عليها عند درجة حرارة 25°C :

t (s)	0	1200	4500	7140	∞
$V(dm^3) \times 10^3$ (حجم القاعدة)	24.36	25.85	29.32	31.72	47.15

اثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى :

<u>الحـل :</u>

نكتب أولاً معادلة التحلل المائي للايستر بوجود حامض HCl :

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3OH$$

نرمز V_o لحجم القاعدة عند $t = 0$ وهذا الحجم سيكافئ العامل المحفز (حـــامض HCl) لوحدة .

والآن نرمز لحجم القاعدة بعد مرور زمن $t = \infty$ بالرمز V_α وهذا الحجم سيكافئ حجم العامل المحفز وحامض الخليك الكلي المتكون بعد تحلل جميع الأيستر وعندئذ فإن $V_\alpha - V_o$ سيكافئ التركيز البدائي للأيستر وهو $[A]_o$ بالمعادلة (4) وإذ كان V_t يمثل حجم القاعدة بعـــد مـــرور زمـــن t مـــن بـــدء التفاعـــل فـــإن الفرق $V_t - V_o$ سيكافئ حامض الخليك المتكون أو مقدار الأيستر المتحلـــل بعـــد مرور زمن t وعندئذ فإن تركيز الأيستر المتبقي $[A]$ سيكون :

$$[A] = (V_x - V_o) - (V_t - V_o) = V_x - V_t$$

وبذا تصبح معادلة (4) بالصيغة التالية :-

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_o}{[A]} = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\alpha - V_o}{V_\alpha - V_t}$$

وكما هو في المثال السابق ، نطبق هذه المعادلة عدة مرات وكما يلي :-

عند زمن : $t = 1200$ s

$$k_A \frac{2.303}{1200} \log \frac{(47.15-24.36)\times10^{-3}\,dm^3}{(47.15-25.85)\times10^{-3}\,dm^3} = 5.62 \times 10^{-5}\,s^{-1}$$

وعند زمن : $t = 4500$ s

$$k_A = \frac{2.303}{4500} \log \frac{(47.15-24.36)\times10^{-3}\,dm^3}{(47.15-25.85)\times10^{-3}\,dm^3} = 5.46 \times 10^{-5}\,s^{-1}$$

وعند زمن $t = 7140$ s تكون قيمـــة k_A مســـاوية إلـــى: $5.44 \times 10^{-5}\,s^{-1}$
وهكذا يتأكد لنا أن التفاعل هو من الرتبة الأولى نظرًا لثبوتية قيم k_A (ويمكن إتباع الطريقة البيانية لإثبات أن التفاعل من الرتبة الأولى) .

مثـــال (9) :

لقد وجد أن تفكك HI إلى H_2 , I_2 عند درجة حرارة 508^oC يمتلك عمــر نصف مساو إلى 135 min عندما كان الضغط البدائي للــ HI مساويًا إلـــى 0.1 atm في حين كان عمر النصف مساويًا إلى 13.5 min في حالة كــون الضـــغط البدائي مساو إلى 1 atm. اثبت أن هذا التفكك هو من الرتبة الثانية .

الحـــل :

نستخدم معادلة (9) :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_A [A]_o} \text{ or } k_A = \frac{1}{t_{1/2} [A]_o}$$

الحالة الأولى حيث $t_{1/2} = 135$ min والضغط البدائي 0.1 atm نحصل على :

$$k_A = \frac{1}{(135 \text{min})(0.1 \text{atm})} \; 0.074 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

وفي الحالة الثانية حيث: $t_{1/2} = 13.5$ min والضغط البدائي 1 atm يكون :

$$k_A = \frac{1}{(135 \text{min})(0.1 \text{atm})} = 0.047 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

إن ثبوتية قيمة k_A في الحالتين تؤكد بأن التفكك هو من الرتبة الثانية .

مثـــال (10) :

تم دراسة حركية تفاعل الأكسدة – الاختزال التالي :-

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

وذلك بأخذ تراكيز متساوية من المواد المتفاعلة (لهـــا تكـــون = $[A]_o$) 0.0625 mol dm^{-3} وعند فترات زمنية معينة تم معايرة أيون الحديدوز المتكـــون مقابل محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم القياسي وكانت النتائج كالآتي :-

t (min)	1	3	7	40
$[A]_o - [A]$ (mol dm^{-3})	0.01434	0.02664	0.03612	0.05058
$[A]$ (mol dm^{-3})	0.04816	0.03586	0.02638	0.01192

اثبت أن التفاعل هو من الرتبة الثالثة .

<u>الحـــل :</u>

نجد إن $[A]_0 - [A]$ يمثل التركيز المتفاعل (وهو يمثل تركيز الحديدوز المتكون) أما $[A]$ فهو التركيز المتبقي من المادة المتفاعلة .

والآن نظرًا لكون التراكيز للمواد المتفاعلة متساوية ، نستخدم معادلة (22) .

$$k_A = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^{\,2}}\right)$$

عند الرمز : $t = 1\ min$ نحصل على :

$$k_A = \frac{1}{2(1min)}\left(\frac{1}{(0.04816)^2} - \frac{1}{(0.0625)^2}\right) = 87\ dm^6\ mol^{-2}$$

وعند الزمن : $t = 7\ min$ يكون $k_A = 84\ dm^6\ mol^{-2}\ min^{-1}$

وعند الزمن : $t = 40\ min$ يكون $k_A = 85\ dm^6\ mol^{-2}\ min^{-1}$

أن ثبوتية قيمة k_A تعزز كون التفاعل من الرتبة الثالثة :

<u>مثـــال (11) :</u>

إذا كانت جميع المواد المتفاعلة تمتلك تركيز بدائي هو $[A]_0$ وإن التفاعل هو من الرتبة n فبين أن عمر النصف لهذا التفاعل يعطي كالآتي :

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{(2-1)(k_A [A]_0^{\,n-1}} \text{ for } n \neq 1$$

<u>الحـــل :</u>

لتفاعل من الرتبة n نكتب قانون السرعة التالي :

$$\frac{d[A]}{dt} = - k_A [A]^n \qquad ...(31)$$

وبإجراء التكامل لهذه المعادلة بين $[A]$ عند زمن t , $[A]_0$ عنـــد زمـــن صفر سنحصل على :-

$$\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-n} d[A] = -k_A \int_0^t dt \qquad \dots (32)$$

ومنها نحصل على :

$$\frac{[A]^{-n+1} - [A]_0^{-n+1}}{-n+1} = -k_A t \text{ for } n \neq 1 \qquad \dots (33)$$

وعند ضرب طرفي هذه المعادلة بـــ $(1 - n) [A]_0^{n-1}$ سينتج لنا :

$$\left(\frac{[A]}{[A]_o}\right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1} (n-1) k_A t \text{ for } n \neq 1 \qquad \dots (34)$$

وعند جعــل التركيــز $[A]$ مســاويًا لـــــ $\frac{1}{2}[A]_0$ فــإن الــزمن t يستبدل بــــ $t_{1/2}$ (عمر النصف) وبذا سيكون عندنا :

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{1-n} = 2^{n-1} = 1 + [A]_0^{n-1} (n-1) k_A t_{1/2} \text{ for } n \neq 1$$

وبعد ترتيبها تصبح:-

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{(n-1) k_A [A]_0^{n-1}} \ (n \neq 1) \qquad \dots (35)$$

أما بالنسبة لـــ $n = 1$ فإن تكامل المعادلة (32) سيعطي :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t}, \ t_{1/2} = \frac{0.691}{k_a} \qquad \dots (36)$$

الباب الثالث

تعيين رتبة التفاعل

الباب الثالث

" تعيين رتبة التفاعل "

(Determination of the Order of a Reaction)

يوجد عدة طرق بواسطتها يمكن تعيين رتبة التفاعل وهي كما يلي :-

أولاً : طريقة عمر النصف : Half-Life Method :-

تستخدم هذه الطريقة للتفاعلات التي لها تكون صيغة قانون السرعة كالآتي : $\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A]^n$ (حيث n هي رتبة التفاعل) .

وعندئذ بإمكاننا استخدام معادلتي (35) , (36) لتحديد عمر النصف ففي حالة $n = 1$ (أنظر معادلة (36)) لا تعتمد $t_{1/2}$ على التركيز البدائي $[A]_0$ في حين يكون العكس مع الحالات التي فيها $n \neq 1$. وإذا أخذنا اللوغاريتم لطرفي معادلة (35) سنحصل على :

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A} - (n-1) \log [A]_0 \qquad \ldots (1)$$

وإذا رسمنا $\log t_{1/2}$ مقابل $\log [A]_0$ سنحصل على خط مستقيم ميله يساوي $-(n-1)$ أو $1 - n$.

أما كيف نطبق هذه الطريقة والنتائج الحركية المدونة هي بدلالة الزمن t والتراكيز المتبقية [A]. ويكون ذلك بأن نرسم [A] مقابل الزمن t لتجربة معينة. ومن ثم نختار أية قيمة [A] ونعتبرها تركيزًا بدائيًا $[A]_0$ ، بعدها نجد النقطة التي عندها ينخفض التركيز إلى $\frac{1}{2}[A]_0$ وسيكون الزمن المحصور بين هاتين النقطتين مساويًا لـ $t_{1/2}$ وهو عمر نصف التركيز البدائي $[A]_0$. ونعيد

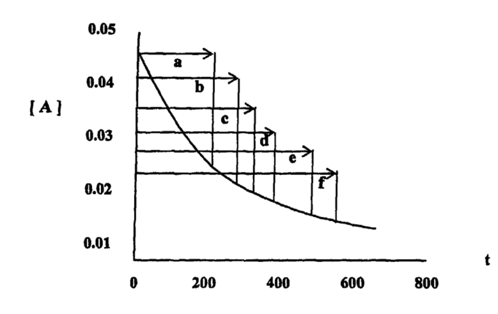
العملية باختيار قيمة أخرى من [A] ولتكن "$[A]_0$" ونجد لها "$t_{1/2}$" وعند إعادة هذه الخطوات عدة مرات سنحصل على عدة تراكيز بدائية وأعمار وأنصاف مناظرة لها .

فمثلاً إذا كان لدينا النتائج الحركية المدونة أدناه والخاصة بتفاعل التحلل القاعدي لنتروبنزوات الأثيل **Ethylnitrobenzoate** عند فترات زمنية معينة :-

t (s)	100	200	300	400	500	600	700	800
100 [A] 5.0 (mol dm^{-3})	3.55	2.75	2.25	1.85	1.60	1.48	1.40	1.38

فإننا نرسم قيم [A] مقابل t وكما هو مبين في الشكل التالي :-

ومن هذا الشكل ندون أدناه قيمًا لتراكيز بدائية وأعمار أنصاف مناظرة لها :-



[A]$_0$ (mol dm^{-3})	a 0.050	b 0.045	c 0.040	d 0.035	e 0.030	f 0.0275
$t_{1/2}$ (s)	240	270	300	345	400	450

ثم نرسم بيانيًا بين قيم $\log t_{1/2}$ مقابل $\log [A]_0$ فسنحصـــل علـــى خـــط مستقيم ونقيس ميله . (حاول هذه المرة بنفسك رسم هذا البياني وستجد أن التفاعل أعلاه هو من الرتبة الثانية) .

<u>ثانيًا : طريقة مخطط (أو بياني) باول : Powell – Plot Method :-</u>

وهذه الطريقة تنطبـــق أيضًـــا علـــى التفـــاعلات ذات قـــانون الســـرعة $\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A]^n$ والآن نعيد كتابة معادلتي (34) و (4) :

$$\left(\frac{[A]}{[A]_o}\right)^{1-n} = 1 + [A]_o^{n-1}(n-1)k_A t \quad (\text{for } n \neq 1) \qquad \dots (34)$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_o} k_A t \qquad (\text{for } n = 1) \qquad \dots (4)$$

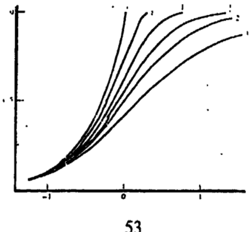
وإذا استخدمنا الرمزين α , ϕ المحددين أدناه :

$$\alpha \equiv \frac{[A]}{[A]_o}, \quad \phi \equiv k_A [A]_o^{n-1} t \qquad \dots (2)$$

عندئذ يمكننا كتابة المعادلتين (34) و (4) كالآتي :

$$\alpha^{1-n} - 1 = (n-1)\phi \qquad (\text{for } n \neq 1)$$
$$\ln \alpha = -\phi \qquad (\text{for } n = 1)$$

وباستخدام هذه المعادلات لقيم من n المعروفة فإنه يمكننا رســـم α مقابـــل $\log\phi$ محصلين بذلك مجموعة من المنحنيات الرئيسية المرجعية كما هو مبين فـــي الشكل التالي :



ونجد إن النتائج التي نحصل عليها عادة من تجربة عملية لحركية تفاعـــل ما تمكننا من رسم α مقابل log t . وهنـــا ينبغـــي إنجـــاز هـــذا الرســـم علـــى ورق شفاف بنفس أبعاد مخطـــط بـــاول ذو المنحنيـــات القياســـية (المرجعيـــة) المبين في الشكل السابق .

حيث نضع الرسم الذي تم الحصول عليه من التجربة العملية فوق مخطـــط باول ثم نحرك الرسم العملي إلى الأمام والخلف حتى يتطابق مع أحـــد المنحنيـــات الرئيسية المرجعية وبذلك فإن رتبة التفاعل n ستكون نفس رتبة المنحني الرئيســـي المرجعي المطابق لمنحني التجربة العملية .

إن طريقة مخطط باول تحتاج إلى صرف وقت كبير نسبيًا من أجل رســـم المنحنيات الرئيسية المرجعية. ولكن حال إنجاز هذا فإن عملية إيجاد رتبة التفاعـــل المعنى ستكون بسيطة وسريعة .

ثالثًا : طريقة المحاولة Method of Trial :-

تتضمن هذه الطريقـــة تعـــويض قـــيم التراكيـــز عنـــد فتـــرات زمنيـــة مختلفة في المعادلات المتكاملة للتفاعلات بمختلف رتبها ســـواء الرتـــب الأولـــى والثانيـــة والثالثـــة وأخيـــرًا الرتبـــة صـــفر ، والمعادلـــة التـــي تعطـــي قيمـــة أكثر ثبوتية لثابت السرعة k عند فترات زمنية متعددة ستكون هي الأكثـــر قربًـــا من الرتبة الصحيحة للتفاعل .

ويمكن عرض نتائج التجارب الحركية للتفاعلات بيانيًـــا فمـــثلاً إذا أردنـــا معرفة رتبة تفاعل فيه المواد المتفاعلة متساوية التركيز البدائي نتبع ما يلي :

نرسم بياني بين $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ مقابل الزمن t وإذا حصلنا على خـــط مســـتقيم فإن التفاعل هو من الرتبة الأولى وإن لم يكن نرسم بياني آخر بـــين $\frac{1}{[A]}$ مقابـــل

الزمن t فينبغي أن نحصل على خط مستقيم ليثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية . وعكس ذلك نجرب الرسم بين $\frac{1}{[A]^2}$ مقابل t الذي سيعطي خطًا مستقيمًا إذا كان التفاعل من الرتبة الثالثة .

أما إذا أردنا معرفة كون تفاعل ما هو من الرتبة صفر فهنا نرسم بيانيًا بين [A] مقابل الزمن t وسنحصل على خط مستقيم .

رابعًا : طريقة السرعة البدائية : Initial-Rate Method :-

(و تسمى أيضًا الطريقة التفاضلية) تتضمن هذه الطريقة قياس السرعة البدائية للتفاعل بوحدة الحجم (ونرمز لها r_0) لعدد من المرات نغير خلالها التركيز البدائي لإحدى المواد المتفاعلة في كل مرة .

ولنفترض إننا نريد قياس r_0 لتركيزين بدائيين من المادة A (ونرمز لهذين التركيزين البدائيين بـ [($[A]_0'$, $[A]_0''$)] وبنفس الوقت نبقى التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة الأخرى (مثل $[B]_0$, $[C]_0$, ... الخ) ثابتة عندئذ يمكننا أن نكتب ما يلي :

$$r_0' = k([A]_0')^{\alpha}([B]_0')^{\beta}([C]_0')^{\gamma} \qquad \dots (3)$$

$$r_0'' = k([A]_0'')^{\alpha}([B]_0'')^{\beta}([C]_0'')^{\gamma} \qquad \dots (4)$$

وطالما أننا أبقينا التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة ثابتة باستثناء تلك المادة A فإننا سنحصل بعد قسمة معادلة (3) على معادلة (4) ما يلي :

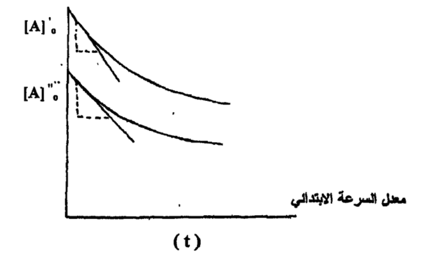
$$\frac{r_0'}{r_0''} = \left(\frac{[A]_0'}{[A]_0''}\right)^{\alpha} \qquad \dots (5)$$

أو بعد أخذ لوغاريتم الطرفين وإعادة ترتيب المعادلة الناتجة سيكون عندنا :

$$\alpha = \frac{\log(r_0'/r_0'')}{\log([A]_0'/[A]_0'')} \qquad \dots (6)$$

وبنفس الطريقة يمكننا إيجاد الرتب β , γ ... الخ .

أما كيف نوجد r_0 فكما ذكرنا في بداية هذه الطريقة هو أن نقوم بإجراء عدة تجارب بتراكيز بدائية مختلفة لإحدى المواد المتفاعلة (ولتكن مثلاً المادة A) ، ولكل تجربة نرسم [A] مقابل الزمن t كما هو مبين في الشكل التالي ثم نحدد الخط المماس عند $t = 0$ وميله يساوي r_0 لتلك التجربة .



مثال (1) :

درست حركية التفاعل بين غازي NO , H_2 بدلالة الضغوط الجزئية. وقد وجد (عند بقاء ضغط غاز H_2 ثابتًا) لضغط 359mm من غاز NO بأن r_0' تساوي $1.5 mm\ s^{-1}$ ولضغط 150mm منه كانت r_0'' تساوي $0.25\ mms^{-1}$. وعند إبقاء ضغط غاز NO ثابتًا تم الحصول على : $r_0' = 1.6\ mms^{-1}$ لضغط 289 mm من غاز H_2 و $r_0'' = 0.79\ mms^{-1}$ لضغط 147 mm منه والمطلوب تعيين رتبة التفاعل الكلية .

الحل :

رتبة التفاعل α نسبة للغاز NO (مع إبقاء ضغط غاز H_2 ثابتًا) .

$$\alpha \; \frac{\log(r_0'/r_0'')NO}{\log(P_0'/P_0'')_{NO}} = \frac{\log(1.5/0.25)}{\log(359/152)} \approx 2$$

رتبة التفاعل β نسبة للغاز H_2 (مع إبقاء ضغط غاز NO ثابتًا) .

$$\beta = \frac{\log(r_0'/r_0'')H2}{\log(P_0'/P_0'')_{H2}} = \frac{\log(1.60/0.79)}{\log(289/147)} \approx 1$$

الرتبة الكلية n للتفاعل ستكون :

$$n = \alpha + \beta \approx 3$$

خامسًا : طريقـــة الفصـــل Isolation Method :-

تشتمل هذه الطريقة على جعل التركيز البدائي لإحدى المواد المتفاعلة أقل بكثير من تراكيز المواد المتفاعلة الأخرى .

فإذا جعلنا التركيز البدائي للمادة A في التفاعل التالي :

$$A + B + C + \ldots + L \rightarrow \text{Products}$$

أقل بكثير من التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة الأخرى، عندئذ فإن جميــع تراكيز المواد المتفاعلة (باستثناء المادة A) سيبقى ثابتًا مع الــزمن (تقريبًــا)

وهكذا نكتب :

$$r = k\,[\,A\,]^{\alpha}\,[\,B\,]_o^{\beta} \ldots [\,L\,]_o^{\lambda} \qquad \ldots(7)$$

وبما أن: $k, [\,L\,]_o^{\lambda}, \ldots, [\,B\,]_o^{\beta}$ هي كميات ثابتة لذا سنرمز عوضًا عنهــا بالرمز 'k، أي أن :

$$k' = k\,[\,B\,]_0^{\beta} \ldots [\,L\,]_o^{\lambda} \qquad \ldots(8)$$

وتصبح معادلة (7) بالشكل التالي :

$$r = k'\,[\,A\,]^{\alpha} \qquad \ldots(9)$$

وباستخدام أية طريقة من الطرق (أ ، أو ب ، أو ج) التي تم ذكرها أعلاه يمكن إيجاد الرتبة α وبنفس الطريقة التي شرحناها توًا نستطيع أن نجد β بجعل

$[\,B\,]_o << [\,A\,]_o , [\,B\,]_o << [\,C\,]_o, \ldots$ وهكذا ..

وتكون المرتبة الكلية للتفاعل n كالآتي : $n = \alpha = \beta + ... + \lambda$

<u>مثـــال (2) :-</u>

عين رتبة تفكك أوكسيد النتروز Nitrous Oxide من النتائج المدونة أدناه :

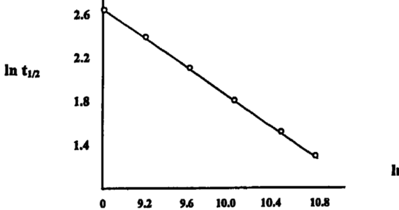
P_o (Nm^{-2})	7730	12500	18700	26900	37600
$t_{½}$ (min)	13.5	9.97	7.82	6.05	5.00

<u>الحـــل :</u>

نرسم بيانًا بين $\ln t_{1/2}$ مقابل $\ln P_o$ (لذا أولاً نرتب النتائج كالآتي) :

ln Po	8.90	9.43	9.83	10.2	10.5
$\ln t_{1/2}$	2.60	2.30	2.06	1.80	1.61

وسنحصل على الشكل التالي :



ومن هذا الشكل يتبين أن ميل الخط المستقيم يساوي 0.64 – ، ووفقًا للمعادلة (37) هذه القيمة تساوي (n – 1) ومنها ستكون n مساوية إلى 1.64 الرتبة n هنا هي ليست عددًا صحيحًا وهذا يعني أن هناك تعقيدات تحدث خلال التفاعل .

<u>مثـــال (3) :</u>

يتفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع أيون الحديدوز في محلول حامضي وفقًا للمعادلة التالية :

$$H_2O_2 + 2Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + 2Fe^{3+}$$

ومن النتائج المدونة أدناه عين رتبة التفاعل وقيمة k .

$$[H_2O_2]_o = 1 \times 10^{-5} M, [Fe^{2+}]_o = 1 \times 10^{-5} M, [H^+]_o = 1.0 M$$

t (min)	0	5.3	8.7	11.3	16.2	18.5	24.6	34.1
$10^5 \times [Fe^{3+}]$ (M)	0	0.309	0.417	0.507	0.588	0.632	0.741	0.814

الحــل :

بما أن تركيز أيونات الهيدروجين $[H^+]_o$ عاليًا مقارنة مع تراكيز المــواد الأخرى فإنه سوف لا يتغير كثيرًا خلال التفاعل، وبذا يمكننا أن نكتب :

$$r = k [H_2O_2]^{\alpha} [Fe^{2+}]^{\beta}$$

والآن نجرب الآتي :

1- إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى(كأن يكون $\alpha = 0, \beta = 1$ أو $\alpha = 1, \beta = 0$)

حيث نطبق المعادلة (4) عدة مرات :

$$\frac{1}{t} \ln \frac{[Fe^{2+}]_o}{[Fe^{2+}]} k$$

أو :

$$\frac{1}{t} \ln \frac{[H_2O_2]_o}{[H_2O_2]} = k$$

وندون في الجدول أدناه قيم k ويتضح منها أن التفاعل ليس مــن الرتبــة الأولى لعدم ثبوتية قيم k .

2- إذا كان التفاعل من الرتبة الثانية ($\alpha = 1 , \beta = 1$)

نطبق معادلة (18) عدة مرات :

$$\left(\frac{1}{t}\right) \frac{1}{a[H_2O_2]_o - b[Fe^{2+}]} \ln \frac{[H_2O_2]/[H_2O_2]_o}{[Fe^{2+}]/[Fe^{2+}]_o} = k_2$$

وكما هو واضح من قــيم k_2 الناتجــة يظهــر أن التفاعــل مــن الرتبــة الثانية وأن معدل قيمــة k_2 هــي $0.0351 \times 10^5\ mol^{-1}\ dm^3\ min^{-1}$ كمــا فــي الجدول التالي :

t (min)	0	5.3	8.7	11.3	16.2	18.5	24.6	34.1
$10^3 \times [Fe^{2+}]$ (M)	1.00	0.691	0.583	0.493	0.412	0.368	0.259	0.186
$10^3 \times \frac{1}{t} \ln \frac{[Fe^{2+}]_o}{[Fe^{2+}]}$	-	69.8	62.0	62.6	54.7	54.0	54.9	49.3
$10^5 \times [H_2O_2]$ (M)	1.00	0.845	0.791	0.741	0.706	0.684	0.630	0.593
$10^3 \times \frac{1}{t} \ln \frac{[H_2O_2]_o}{[H_2O_2]}$	-	31.8	26.9	26.5	21.5	20.5	18.8	15.3
$10^5 \times k_2$	-	0.0380	0.0351	0.0361	0.0332	0.0335	0.0361	0.0340

وبالتأكيد يمكننا حل هذا المثال بالطريقة البيانية أيضًا .

مثـــال (4) :

تـــم دراســـة حركيـــة تفاعـــل بروميـــد البروبيـــل الاعتيـــادي **n – Propyl Bromide** مع أيون الثايوكبريتات الآتي :

$$C_3H_7Br + S_2O_3^{2-} \rightarrow C_3H_7SSO_3^- + Br^-$$

وذلك بأخذ عينات (بمقدار $0.01002\ dm^3$ لكل مرة) عند فترات زمنيـــة من مزيج التفاعل ومعايرتها تجـــاه محلـــول اليـــود (ذو التركيـــز $0.02572\ N$) لتقدير $S_2O_3^{2-}$ المتبقي . وندون أدناه النتائج المحصل عليها .

t (s)	0	1110	2010	3192	5052	7380	11232	∞
I_2 (dm^3)	0.03763	0.03520	0.03363	0.03190	0.02986	0.02804	0.02601	0.02224

فما هي رتبة التفاعل وما قيمة **k** . ؟

الحـــل :

لإيجاد تراكيز $S_2O_3^{2-}$ عند الفترات الزمنية المبينة في هذا المثال نســـتخدم العلاقة المعروفة : حجم $S_2O_3^{2-}$ × تركيز $S_2O_3^{2-}$ = حجم I_2 × تركيز I_2

$$N_{I_2} \times V_{I_2} = N_{S_2O_3^{2-}} \times V_{S_2O_3^{2-}}$$

عند الزمن $t = 0$ $\quad (0.03763)(0.02572) = (N_{S_2O_3^{2-}})(0.01002)$

$$N_{S_2O_3^{2-}} = [S_2O_3^{2-}]_o = 0.0966$$

وعند الزمن $t = 1110$ يكون :

$$(0.03520) (0.02572) = (N_{S_2O_3^{2-}}) (0.01002)$$

$$N_{S_2O_3^{2-}} = [S_2O_3^{2-}] = 0.0904$$

وهكذا مع الفترات الزمنية الأخرى ، وندونها مع بقية النتائج في الجـدول أدناه أما تراكيز [Pr - Br] فيمكن إيجادها كالآتي :

$$[PrBr]_o = [S_2O_3^{2-}]_o - [S_2O_3^{2-}]\infty \qquad = 0.0966 - 0.0571 = 0.0395$$

وعند الزمن $t = 1110$ s يكون :

$$[Pr - Br] = [Pr - Br]_o - ([S_2O_3^{-2}]_o - [S_2O_3^{2-}]_t)$$
$$= 0.0395 - (0.0966 - 0.0904) = 0.0333$$

وهكذا نستمر مع الفترات الزمنية الأخرى .

والآن نطبق معادلة (18) :

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{[S_2O_3^{2-}]_o - [Pr-Br]_o}\right] \ln \left[\frac{[S_2O_3^{2-}]/[S_2O_3^{2-}]_o}{[Pr-Br]/[Pr-Br]_o}\right]$$

عند الزمن $t = 1110$ s

$$k = \frac{1}{1110}\left[\frac{1}{0.0966-0.0395}\right] \ln \left[\frac{(0.0904)/(0.0966)}{(0.0333)/(0.0395)}\right]$$

ونتبع نفس الشيء مع الفترات الزمنيـة الأخـرى. والآن نجمـع جميـع النتائج في هذا الجدول :

t (s)	0	1110	2010	3192	5052	7380	11232	∞
$[S_2O_3^{2-}]$	0.0966	0.0904	0.0863	0.0819	0.0767	0.07197	0.0668	0.0571
[Pr - Br]	0.0395	0.0333	0.0292	0.0248	0.0196	0.0149	0.00968	-
k	-	0.00165	0.00165	0.00165	0.00163	0.00162	-	-

إن ثبات قيمة k تعزز بأن التفاعل من الرتبة الثانية وإن معدل k هو :

$$k_{avg} = 0.00162 \pm 0.00001 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

الباب الرابع

التفاعـلات المعقـدة

الباب الرابع

" التفاعلات المعقدة "

(Complex Reactions)

يقصد بالتفاعل المعقد بالتفاعل الذي يحدث بأكثر من خطوة واحدة ومن الأمثلة المعروفة عن التفاعلات المعقدة هي :

أولاً : التفاعلات العكسية : Reversible Reactions :-

إن جميع التفاعلات تصل إلى حالة الاتزان وبذا فإنه لكل خطوة تفاعل نحو الأمام توجد خطوة عكسية ، ولحد الآن فقد ركزنا على خطوات التفاعل نحو الأمام Forward Reaction (أي التي تسير باتجاه المواد الناتجة) وأهملنا خطوات التفاعل العكسي Reverse or Backward Reaction (أي التي تسير باتجاه المواد المتفاعلة .

وهذا عمليًا مقبول إذا كان ثابت الاتزان عال جدًا أو أن تراكيز المواد الناتجة كانت صغيرة ولنأخذ التفاعل الكيميائي $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ (ومن أجل التبسيط اعتبرنا كلا من معاملات المعادلة مساوية إلى واحد) وإن كلا من التفاعل نحو الأمام والتفاعل نحو الخلف هو من الرتبة الأولى. (ومن الأمثلة على هذا تفاعل الأيزومرة (Cyclopropane $\rightleftharpoons$ Propene) والآن نكتب معدل اختفاء المادة A كالآتي :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \qquad \dots (1)$$

فإذا كان تركيز المادة A البدائي هو $[A]_0$ وفي البداية (أي عند زمن $t = 0$) لا توجد المادة B عندئذ يكون $[A] + [B] = [A]_0$ عند كل الأوقات وبالتالي نكتب معادلة (1) بالصيغة التالية :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}([A]_0 - [A])$$
$$= -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0 \qquad \ldots (2)$$

إن حل معادلة (2) التفاضلية هو :

$$[A] = [A]_0 \left(\frac{k_{-1} + k_1 \exp[-(k_1 + k_{-1})t]}{(k_1 + k_{-1})} \right) \qquad \ldots (3)$$

وعند جعل الزمن $t \to \infty$ فإن المعادلة (3) سيختزل للصيغة التالية .

$$[A]_\infty = [A]_0 \left(\frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} \right) \qquad \ldots (4)$$

أما تركيز المادة B عند هذا الزمن ($[B]_\infty$) فهو :

$$[B]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty = [A]_0 - [A]_0 \left(\frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} \right) \qquad \ldots (5)$$

$$= \frac{k_{-1}[A]_0}{k_1 + k_{-1}}$$

بعد هذا الزمن الطويل جدًا سيصل النظام إلى حالة الاتزان وإن النسبة بين التركيزين سيعطي ثابت الاتزان K أي أن :

$$K = \left(\frac{[B]}{[A]} \right)_{eq} = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad \ldots (6)$$

وهكذا توصلنا إلى علاقة مهمة تربط بين ثابت الاتزان وثوابت السرع لتفاعل بسيط (والمقصود بتفاعل بسيط أنه يتكون من خطوة أولية أو أساسية واحدة Elementary Step) فإذا قيس أحد ثابتي السرعة فإن الثابت الآخر يمكن الحصول عليه من معرفة ثابت الاتزان .

<u>مثال (1) :</u>

تم دراسة التحول المحفز لحامض γ – هيدروكسي – بيوتريك إلى اللاكتون Lactone بوجود $0.2\ mol\ dm^{-3}$ من حامض HCl عند درجة حرارة

25^oC وقد كان التركيز البدائي للحامض الهيدروكسيلي هو 18.23 . أما النتائج العملية من هذه الدراسة وهي قياس تركيز اللاكتون كدالة للزمن فهي كما يلي :

t (min)	0	21	36	50	65	80	100	∞
[lactone]	0	2.41	3.73	4.96	6.10	7.08	8.11	13.28

احسب ثابت الاتزان وكذلك k_1 و k_{-1} للتفاعل نحو الأمام والعكسي على التوالي :

<u>**الحل :**</u>

$$\text{اللاكتون} \rightleftharpoons \gamma - \text{هيدروكسي بيوتريك}$$

من أجل التبسيط في استعمال الرموز نستخدم الرموز التالية :

$$[A]_0 = a \quad , \quad [B] = x$$

$$[A] = [A]_0 - [B] = a - x \quad , \quad [B]_\infty = [B]_{eq'} = x_{eq'}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x \qquad ...(\text{أ})$$

وعند الاتزان حيث $\frac{dx}{dt} = 0$ سيكون :

$$0 = k_1(a - x_{eq}) - k_{-1}x_{eq} \qquad ...(\text{ب})$$

ومنها نحصل على : (جـ)...

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

وبما أن $[B]_{eq} = 13.28$ X_{eq} عندئذ : -

$$[A]_{eq} = [A]_0 - [B]_{eq} = 18.23 - 13.28 = 4.95$$

وسيكون :

$$k = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{13.28}{4.95} = 2.68$$

ومن معادلة (ب) يمكننا أن نكتب :

$$k_{-1} = \frac{k_1(a - X_{eq})}{X_{eq}} \qquad ...(\text{د})$$

والآن نعوض معادلة (د) في معادلة (أ) لنحصل على :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - \frac{k_1 x}{X_{eq}} (a - X_{eq}) = \frac{k_1 a}{X_{eq}} (X_{eq} - X)$$

وعند إجراء التكامل بين $x = 0$ عند $t = x$ و $x = x$ عنـد $t = t$ فسـوف

نحصل على :

$$\frac{k_1 at}{X_{eq}} = \ln \frac{X_{eq}}{X_{eq} - X} \quad \ldots (\text{هـ})$$

كما إن معادلة (ب) يمكن ترتيبها بالشكل التالي :

$$\frac{k_1 a}{X_{eq}} = k_1 + k_{-1}$$

وهكذا تصبح معادلة (هـ) كما يلي :

$$t = \frac{2.303}{(k_1 + k_{-1})} \log \frac{X_{eq}}{X_{eq} - X}$$

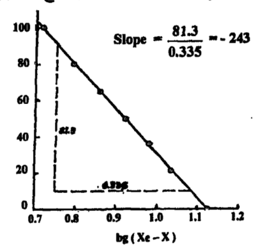
أو تكـون :

$$t = \frac{2.303}{(k_1 + k_{-1})} \log X_{eq} - \frac{2.303}{(k_1 + k_{-1})} \log (X_{eq} - X) \quad \ldots (\text{و})$$

الآن نعيد كتابة النتائج العملية بالشكل التالي :

t (min)	0	21	36	50	65	80	100
$(X_{eq} - X)$	13.28	10.87	9.55	8.32	7.18	6.20	5.17
$\log (X_{eq} - X)$	1.123	1.036	0.980	0.920	0.856	0.792	0.714

نرسم بيانيًا بين t مقابل $\log (X_{eq} - X)$ وكما هو واضح كما يلي .



أي أن :

$$\frac{-2.303}{(k_1 + k_{-1})} = -243$$

$$k_1 + k_{-1} = 9.48 \times 10^{-3}\ min^{-1}$$

وبما أن :

$$\frac{K_1}{k_{-1}} = K = 2.68$$

عندئذ سنحصل على :
$$k_1 = 6.9 \times 10^{-3}\ min^{-1}\ ,\ k_{-1} = 2.58 \times 10^{-3}\ min^{-1}$$

ثانياً : التفاعلات المتعاقبة : Consecutive Reactions

إن ما يتميز به هذا النوع من التفاعلات هو أن المادة الناتجة من تفاعل ستدخل تفاعلاً آخر في نفس الوقت (مادة متفاعلة أخرى) ومن الأمثلة على هذه التفاعلات نذكر الآتي :

أ) الانحلال الإشعاعي التالي :
$$^{239}_{92}U \xrightarrow[23.2\ min]{\bar{\beta}} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2.35\ days]{\bar{\beta}} {}^{239}_{94}Pu$$

ب) التحلل المائي (بوجود حامض) لاسترات مثل ثنائي إيثيل سكينات .

حمض السكنيك $\xleftarrow{H^+}$ أحادي إيثيل سكينات $\xleftarrow{H^+}$ ثنائي إيثيل سكينات

ج) التحلل الحراري للأسيتون :

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - CH_3 \longrightarrow CH_2 = CO + CH_4$$

$$CH_2 = CO \longrightarrow \tfrac{1}{2}\, C_2H_4 + CO$$

د) تفكك هيبوكلوريت الصوديوم في المحاليل القلوية :

$$2\,NaClO \rightarrow NaCl + NaClO_2$$

$$NaClO_2 + NaClO \rightarrow NaCl + NaClO_3$$

ومن أجل متابعة هذا النوع من التفاعلات نأخذ أبسط حالة منه وهي عندما يكون التفاعل من الرتبة الأولى وغير متعاكس ، أي أن :

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

(إن كل من معاملات التفاعل أخذت على أساس تساوي واحد من أجل التبسيط) والآن نكتب معدلات التغير في تراكيز C , B , A كالآتي :

$$\left.\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B] \end{aligned}\right\} \quad \ldots(7)$$

ولنفترض أن المادة A هي الموجودة في البداية (عند الزمن $t = 0$)
وإن تراكيزها هو $[A]_o$ في حين يكون $[B]_o = 0$ و $[C]_o = 0$.
كما إن المعادلة الأولى من المعادلات التفاضلية الثلاث في (7)
بعد تكاملها سنكتب الآتي :

$$[A] = [A]_o e^{-k1t} \quad \ldots(8)$$

وعند تعويض المعادلة (8) في المعادلة الثانية من (7) نحصل على :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_o e^{-k_1 t} - k_2 [B] \quad \ldots(9)$$

وهذه هي معادلة تفاضلية خطية من الدرجة الأولى نذكر حلها
هنا مباشرة وهو :

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad \ldots(10)$$

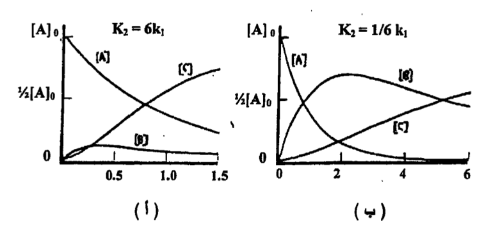
أما لإيجاد [C] فأبسط طريقة هي استخدام مبدأ حفظ المادة، فالعدد الكلي
من المولات الموجودة سيكون ثابتًا مع الزمن ، أي أن :

$$[A] + [B] + [C] = [A]_o \quad \ldots(11)$$

وعند التعويض عن [A] من معادلة (8) وعن [B] من معادلة (10)
في معادلة (11) سنحصل على :

$$[C] = [A]_o \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \ldots(12)$$

وبعد إيجاد قيم [A] , [B] , [C] رياضياً، يمكن تصوير التغير في التراكيز الثلاث مع الزمن بيانيًا في الشكل التالي أدناه لقيمتين مختلفتين لـ k_1 و k_2 .



(أ)　　　　(ب)

ثالثاً : التفاعلات المتوازية : Parallel Reactions :-

يتضمن هذا النوع من التفاعلات تفاعلاً أو تفكك مادة بأكثر من طريق واحد لتعطي نواتج متنوعة. فمثلاً نترتة الطولوين ممكن أن تكوين في مواقع أورثو أو ميتا أو بارا وأيضًا يمكن سلب جزيئة ماء من الكحول وتكوين أوليفين أو سلب جزيئة هيدروجين وتكوين الديهايد .

$$C_2H_5OH \begin{cases} \xrightarrow{k_1} C_2H_4 + H_2O \\ \xrightarrow{k_2} CH_3CHO + H_2 \end{cases}$$

وكذلك :

$$^{64}_{29}Cu \begin{cases} \xrightarrow{k_1} {}^{64}_{30}Zn + \beta^- \quad (62\%) \\ \xrightarrow{k_2} {}^{64}_{28}Ni + \beta^+ \quad (38\%) \end{cases}$$

والآن نتابع هذا النوع من التفاعلات ونأخذ أبسط حالة حيث يوجد تفاعلان كل منهما من الرتبة الأولى وغير متعاكس $(A \rightarrow B , A \rightarrow C)$

$$A \begin{array}{l} \xrightarrow{k_1} C_2H_4 + H_2O \\ \xrightarrow{k_2} CH_3\,CHO + H_2 \end{array} \quad \dots (13)$$

(ومرة أخرى جعلنا المعاملات مساوية لواحد من أجل التبسيط)

ولهذا التفاعل نكتب تعابير السرع كما يلي :

$$\left.\begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \end{array}\right\} \quad \dots (14)$$

إن المعادلة الأولى في (14) سيكون حلها كما يلي :

$$[A] = [A]_0\, e^{-(k_1+k_2)t} \quad \dots (15)$$

وبالنسبة للنتائج B نحل المعادلة الثانية في (14) :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0\, e^{-(k_1+k_2)t} \quad \dots (16)$$

وعند فصل المتغيرات وإجراء التكامل لمعادلة (16) وتطبيق الشروط $[B]_0 = 0$ عند زمن $t = 0$ (نعمل هذا لحساب ثابت التكامل) فسوف نحصل على :

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2}\left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right) \quad \dots (17)$$

وبنفس الطريقة يمكننا إيجاد $[C]$:

$$[C] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2}\left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right) \quad \dots (18)$$

أو يمكن استخدام معادلة حفظ المادة $[A] + [B] + [C] = [A]_0$ لإيجاد $[C]$.

إن قسمة معادلة (17) علـى معادلـة (18) سـيعطي عنـد أي زمـن من التفاعل :

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \qquad ...(19)$$

وهكذا فإن مقادير B , C المحصل عليها ستعتمد علـى السـرع النسـبية للتفاعلين المتوازيين والمقدار $\frac{[B]}{[C]}$ سيساعدنا في تعيين $\frac{k_1}{k_2}$.

والآن لننظر في مثالنا أعلاه حول هذا النوع من التفاعلات ولكن مع وجود تفاعلات عكسية، مثل :

$$B \xrightarrow{k_{-1}} A \ , \ C \xrightarrow{k_{-2}} A \qquad ...(20)$$

وممكن أيضًا أن يتفاعل الناتج B ليعطي C وبالعكس، أي أن :

$$B \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} C \qquad ...(21)$$

فإذا انتظرنا زمنًا طويلاً $t = \infty$ فإن هذا النظام سيصل إلى حالة الاتـزان وعندها سيتم تعيين النسبة $\frac{[B]}{[C]}$ بواسطة النسبة بين ثابتي الاتزان $\frac{k_1}{k_2}$ للتفاعلات في معادلة (13) : أي أن عند زمن $t = \infty$ فإن :

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

هذه الحالة تسمى السيطرة الثرموديناميكية **Control Thermodynamic** للنواتج . وهنا فإن الناتج الذي له G^o (الطاقة الحرة القياسية) الآن أكثر سـالبيه سيكون هو الناتج المفضل .

هذا من جهة ومن جهة أخرى، فعند المراحل البدائية من التفاعـل يمكـن إهمال التفاعلات العكسية والتحولات بين الناتجين B , C .

وهنا يمكننا تطبيق معادلة (19) وإن هذه الحالة تدعي بالسيطرة الحركية **Control Kinetic** للنواتج .

فإذا كان ثابتا السرعة k_{-1} , k_{-2} للتفاعلات العكسية (معادلة (20)) وثابتا التحول بين النواتج (معادلة (21)) k_3 , k_{-3} جميعها أقل بكثير من k_1 , k_2 للتفاعلات نحو الأمام (معادلة (13)) عندئذ ستخضع النواتج لسيطرة حركية حتى في حالة استهلاك كل A تقريبًا. وغالبًا ما يحدث أن $1 >> \frac{k_1}{k_2}$ وأن $\frac{k_{-1}}{k_{-2}} << 1$ لذا فإن B ستكون مفضلة حركيًا في حين ستكون C مفضلة ثرموديناميكيًا . وعندئذ فإن المقدار النسبي للنواتج سيعتمد على كون وجود سيطرة حركية أو سيطرة ثرموديناميكية .

التراخي (أو الاسترخاء) الكيميائي : Chemical Relaxation :-

في طريقة التراخي يسلط على نظام متزن تشويشًا أو اضطرابًا Perturbation صغيرًا بمقدوره تغيير ثابت الاتزان، ثم يتراخى النظام بعد هذا التشويش إلى موقع اتزان جديد .

وسرعة هذا التغير يمكن متابعتها. ولنأخذ التفاعل الأساسي المتعاكس ذا الرتبة الأولى في كلا الاتجاهين التالي : $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$

حيث للتفاعل الأمامي يكون $r_1 = k_1 [A]$ العكسي يكون $r_{-1} = k_{-1} [B]$ والآن لنفترض إننا أحدثنا تغيرًا مفاجئًا (أو اضطرابًا صغيرًا) في هذا النظام كرفع درجة حرارة مزيج التفاعل بصورة مفاجئة. فإن معدل التغير في تركيز A عند أي وقت بعد الارتفاع الحراري هو :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] + k_{-1} [B] \qquad ... (22)$$

وإذا رمزنا $[A]_{eq}$ و $[B]_{eq}$ للتركيزين الاتزانيين (عند درجة الحرارة الجديدة) لـ A , B على التوالي، وكذلك الرمز X لانحراف Deviation التركيز [A] من قيمته عند الاتزان (أي أن: $X \equiv [A]_{eq} - [A]$) .

وعندئـــــذ ســـــتكون $[B]_{eq} - [B] = -X$ وكـــــذلك $\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dx}{dt}$ وستصبح معادلة (22) كالآتي :

$$-\frac{dX}{dt} = -k_1([A]_{eq} - X) + k_{-1}([B]_{eq} + X)$$

أو بعد ترتيبها تكون :

$$\frac{dX}{dt} = k_1[A]_{eq} - k_{-1}[B]_{eq} - X(k_1 + k_{-1}) \quad \dots (23)$$

وعند الاتزان يكون $\frac{d[A]}{dt}$ مساويًا لصفر وبذا تكتب معادلة (22) كما يلي :

$$0 = -k_1[A]_{eq} + k_{-1}[B]_{eq}$$

أو :

$$k_1[A]_{eq} = k_{-1}[B]_{eq} \quad \dots (24)$$

نعوض معادلة (24) في معادلة (23) وسنحصل على :

$$\frac{dX}{dt} = -X(k_1 + k_{-1}) \quad \dots (25)$$

وإذا عوضنا عن $(k_1 + k_{-1})$ بـــ $\frac{1}{\tau}$ تصبح معادلة (25) بالصيغة التالية :

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{\tau}\, dt \quad \dots (26)$$

وعند تكامل هذه المعادلة نحصل على :

$$X = X_o e^{-t/\tau} \quad \dots (27)$$

حيث X_o هي قيمة X مباشرة بعد رفع درجة الحرارة (عند زمن $t = 0$)

وبما أن: $X = [A]_{eq} - [A] = [B] - [B]_{eq}$ فإننا نستطيع إذن كتابة معادلـــة (27) كالآتي :

$$[A] - [A]_{eq} = ([A]_o - [A]_{eq}\, e^{-t/\tau} \quad \dots (28)$$

(حيث أن الثابـــت τ يســـمى زمـــن التراخـــي الكيميـــائي Chemical Relaxation Time وهو الزمن اللازم لخفض الانحراف بمقدار $\frac{1}{e}$ عن قيمته البدائية X_o أي بكلمة أخرى أنه الزمن اللازم لجعل $\frac{X}{X_o}$ مساوية إلى $\frac{1}{e}$) .

وهكذا فإن عملية وصول أي من المواد إلى القيمة الجديدة للاتـزان هـي عملية من الرتبة الأولى بثابت سرعة مقدار $\frac{1}{\tau}$. هذه النتيجـة تنطبـق عنـدما يتعرض التفاعل الأساسي لاضطراب صغير من الاتزان (وبالطبع هذا لا يعنـي أن τ هي نفسها لجميع التفاعلات الأساسية، بل أنها تعتمد على معاملات التفاعـل الأساسي) والآن لنأخذ المثال الآخر التالي : $A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C$

وعند أي زمن بعد حدوث الاضـطراب الصـغير لهـذا النظـام يمكننـا كتابة الآتي :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A][B] + k_{-1}[C] \qquad \dots (29)$$

ويتبع نفس الطريقة المذكورة أعلاه، حيث نرمز X ليشير إلـى انحـراف التركيز من قيمته عند الاتزان الجديد، أي سيكون عندنا .

$$[A]_{eq} - [A] = X \qquad or \qquad [A]_{eq} - X = [A]$$

$$[B]_{eq} - [B] = X \qquad or \qquad [B]_{eq} - X = [B]$$

$$[C]_{eq} - [C] = -X \qquad or \qquad [C]_{eq} + X = [C]$$

وعندئذ يمكننا كتابة معادلة (29) بالصيغة التالية :

$$-\frac{dX}{dt} = -k_1 ([A]_{eq} - X)([B]_{eq} - X) + k_{-1}([C]_{eq} + X)$$

وبعد ترتيبها تصبح :

$$\frac{dX}{dt} = k_1 [A]_{eq}[B]_{eq} - k_{-1}[C]_{eq} - Xk_1 \left([A]_{eq} + [B]_{eq} + \frac{k_{-1}}{k_1} - X\right) \dots (30)$$

وعند الاتزان تكون $\frac{d[A]}{dt} = 0$ وبذا نحصل من معادلة (29) الآتي :

$$k_1 [A]_{eq}[B]_{eq} = k_{-1}[C]_{eq} \qquad \dots (31)$$

نعوض معادلة (31) في معادلة (30) وسينتج لنا :

$$\frac{dX}{dt} = -Xk_1 \left([A]_{eq} + [B]_{eq} + \frac{k_{-1}}{k_1} - X\right) \qquad \dots (32)$$

لقد أكدنا في البداية أن النظام يتعرض إلى اضطراب وهـذا الاضـطراب يكون صغير، لذا فإن الانحراف X للتركيز [A] من قيمته عند الاتـزان $[A]_{eq}$ هو صغير وإن $X << [A]_{eq} + [B]_{eq}$ وعلى هذا الأسـاس يمكننـا إهمـال X الموجودة داخل القوس في معادلة (32) لتصبح كالآتي :

$$\frac{dX}{dt} = -X\{k_1([A]_{eq} + [B]_{eq} + k_{-1}\} \quad ...(33)$$

أو تكتب بالصيغة التالية:

$$\frac{dX}{dt} = -X\left(\frac{1}{\tau}\right) \quad ...(34)$$

حيث أن :

$$\frac{1}{\tau} = \{k_1([A]_{eq} + [B]_{eq}) + k_{-1}\}$$

(وإن $\frac{1}{\tau}$ هنا كما هو واضح تختلف عن تلك المعطاة سابقًا) .

إن حل معادلة (33) هو :

$$X = X_0\, e^{-t/\tau} \quad ...(35)$$

ويمكن أن تكتب بالشكل التالي :

$$[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq})\, e^{-t/\tau} \quad ...(36)$$

تمريـــن :

حاول بنفسك لإثبات $\frac{1}{\tau} = \{k_{-1}([B]_{eq} + [C]_{eq}) + k_1\}$ للتفاعل الأساسي التالي :

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B + C$$

تعتبر عملية رفع درجة حرارة النظام من العمليات المهمة في إحداث تغير مفاجئ لنظام في حالة اتزان . وإن إحدى الطرق المستخدمة في رفع درجة الحرارة هي تفريغ تيار كهربائي خلال النموذج (محلول التفاعل) الذي يضاف إليه أيونات ليكون موصلاً وباختيار مكثفات مناسبة يمكننا أن ننجز رفع حراري بين 5K إلـى 10K في فترة زمنية بحدود 10^{-7}s . ولنوضح هذا القفز الحراري بالمثالي التالي :

مثـــال (2) :

مجموعة من المكثفات تقوم بتفريغ 50k V خلال محلــول مــائي حجمــه $10cm^3$ في فترة زمنية 20μs . أحسب الارتفاع الحراري أخذين مقاومة المحلــول على أنها تساوي 40Ω والسعة المولارية Cm تساوي 78JK-1 mol-1 .

الحـــل :

تعطـــي القـــدرة المبـــددة (ω) Dissipated Power بشـــكل حـــرارة بالعلاقة التالية : $\frac{1}{2} I^2R = \frac{1}{2} \frac{V^2}{R}$

(حيث V هي الفولتية أو فرق الجهد و I التيار و R المقاومة) . وفي زمـــن τ فإن القدرة المبددة ستكون .

$$\omega_r = \frac{1}{2}\frac{V^2}{R}\tau = \frac{1}{2}\frac{(50\times10^3\ \text{volt})^2}{40\ \Omega}(20\times10^{-6}\ s) = 625\ J$$

أما كمية الماء الموجودة عندنا في هذا المثال فهي $\frac{10}{18}$ mol .

أما السعة الحرارية C فهي تساوي السعة المولارية C_m مضـــروبة بعـــدد المولات (n) الموجودة ، أي أن :

$$C = nC_m = \frac{10}{18}\ \text{mol}\ (78\ JK^{-1}\ mol^{-1}) = 43.3\ JK^{-1}$$

والآن نستخدم العلاقة التالية لإيجاد الارتفاع الحراري ΔT :

$$\Delta T = \frac{\omega_r}{C} = \frac{625\ J}{43.3\ JK^{-1}} = 14.4\ K$$

إن أحد التطبيقات المهمة لطريقة الارتفاع الحراري المفـــاجئ المـــذكورة أعلاه هو تعيين سرعة التفاعل المبين في المثال الحسابي التالي :

مثـــال (3) :

تم قياس زمن التراخي للتفاعل التالي :

$$H^+ + OH^- \underset{k_1}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} H_2O$$

وكان يساوي 36μs عند درجة حرارة 25oC أوجد k1

<u>الحـــل :</u>

إن هــذا التفاعــل لــه صــيغة التفاعــل الســابق الــذي تطرقنــا لــه وهو $A + B \rightleftharpoons C$ وبذا سنستخدم معادلتي (34) , (31) :

$$\tau^{-1} = k_1 ([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq}) + k_{-1} , k_{-1} [H_2O]_{eq} = k_1 [H^+]_{eq} [OH^-]_{eq}$$

وبتوحيد هاتين المعادلتين نكتب الناتج التالي :

$$\tau^{-1} = k_1 ([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq}) + \frac{k_1 [H^+]_{eq} [OH^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}}$$

وعند استخدم $[H^+]_{eq} = [OH^-]_{eq}$ يمكننا أن نكتب الآتي :

$$\tau^{-1} = k_1 \left(2 [H^+]_{eq} + \frac{[H^+]^2_{eq}}{[H_2O]_{eq}} \right)$$

وعند استخدام :

$$[H^+]_{eq} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} , [H_2O]_{eq} = 55.5 \text{ mol dm}^{-3}$$

عندئــــذ :

$$\frac{1}{36 \times 10^{-6} s} = k_1 \left(2 \times 10^{-7} + \frac{(1.0 \times 10^{-7})^2}{55.5} \right)$$

ومنها نحصل على k_1 :

$$k_1 = 1.4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

<u>جزيئيــــة التفاعــــل : The Reaction Molecularity :-</u>

لقد أسمينا سابقًا التفاعل الكيميائي الذي يتم بخطوة واحدة بالتفاعل الأولى أو الأساسي ، Elementary Reaction وهنالك العديد من التفاعلات الكيميائية تــتم بعدة خطواتٍ أو تفاعلات أساسية وإن مجموع هذه الخطوات الأساسية يشكل ما هو معروف بميكانيكية التفاعل .

إن عدد الجزيئات التي تتفاعل في الخطوة الأساسية يعرف بجزيئة التفاعل (أو بصورة أدق بجزيئية التفاعل الأساسي) وعندئذ لا يمكننا اســتخدام جزيئيــة

التفاعل لوصف التفاعلات التي تتم بعدة خطوات أساسية والآن إذا كـان التفاعـل الأساسي يشتمل على جزيئة واحدة ($A \rightarrow$ Products) فإن التفاعل هو أحـادي الجزيئة **Unimolecular Reaction** .

والتفاعلات الأساسية $A + B \rightarrow$ Products و $2A \rightarrow$ Products هـي ثنائي الجزيئة **Bimolecular** في حـين تعـرف التفـاعلات الأساسـية $3A \rightarrow$ Products و $2A + B \rightarrow$ Products و $A + B + C \rightarrow$ Products تفـاعلات ثلاثية الجزيئة **Trimolecular** (أو **Termolecular**) ولا يعرف عـن وجـود تفاعل أساسي يتضمن أكثر من ثلاثة جزيئات .

والآن لننظر في التفاعل الأساسي الثنائي الجزيئـة $A + B \rightarrow$ Products حيث يمكن أن كون A , B جزيئتين متشابهتين أو مختلفتين. وعلى الرغم مـن أن ليس جميع التصادمات بين A , B يمكنها أن تؤدي إلى تكوين النواتج Products .

إلا أن سرعة التفاعل بوحدة الحجم (r) تتناسب طرديًا مع Z_{AB} (حيـث Z_{AB} هو عدد التصادمات بين A , B بالثانية بوحدة الحجم) وبما أن Z_{AB} (لغـاز مثالي) تتناسب طرديًا مع $\frac{N_A}{V} . \frac{N_B}{V}$ حيث أن $\frac{N_A}{V}$ هـو عـدد الجزيئات (N_A) للغاز A بوحدة الحجم (V) .

وعندئذ فإن r تتناسب طرديًا من $\frac{N_A}{V} . \frac{N_B}{V}$

وبما أن :

$$\frac{N_A}{V} . \frac{N_B}{V} = N^2 \frac{n_B}{V} . \frac{n_B}{V} = N^2 [A][B]$$

(حيث N هو عدد أفوجادرو n_A عدد مولات المادة A) . عندئـذ وبعـد تسمية ثابت التناسب بـ k فإن $r = k[A][B]$ وبطريقة مشابهة فإنـه لتفاعـل أساسي غازي ثلاثي الجزيئة تكون r متناسبة مع $[A][B][C]$ ولتفاعل أحادي الجزيئة يكون $r = k[A]$.

وخلاصة لما ذكرناه أعلاه ، نكتب لتفاعل أساسي في أنظمة مثالية قانون السرعة للتفاعل : $aA + bB \rightarrow Products$. كالآتي : $r = k [A]^a [B]^b$
حيث $a + b$ تساوي 1 أو 2 أو 3 .

وقبل أن نترك هذا الموضوع ، نود أن نضيف هنا العلاقة بين ثابت الاتزان لتفاعل أساسي متعاكس وسرعتي التفاعل نحو الأمام (r_1) والعكسي (r_{-1})
(ولنأخذ التفاعل الأساسي المتعاكس (في نظام مثالي) التالي :-

$$aA + bB \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} cC + dD \qquad \dots (37)$$

لهذا التفاعل نكتب :

$$r_1 = k_1 [A]^a [B]^b \qquad r_{-1} = k_{-1} [C]^c [D]^d$$

وعند الاتزان يكون $(r_1)_{eq} = (r_{-1})_{eq}$ ، أي أن :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \qquad \dots (38)$$

وبما أن ثابت الاتزان K_c (وضعنا الرمز السفلي c لنشير إلى ثابت الاتزان بدلالة التراكيز وليس المعامل c في معادلة (37)) يساوي الكمية في الجهة اليمنى من معادلة (38) ، لذا سيكون :

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad \text{(لتفاعل أساسي)} \qquad \dots (39)$$

وإذا كان $k_1 >> k_{-1}$ فإن $K_c >> 1$ وإن موقع الاتزان سيكون لصالح تكوين النواتج .

والآن إذا كان التفاعل الأساسي في معادلة (37) هو لنظام غير مثالي، عندئذ نكتب :

$$\left.\begin{array}{l} r_1 = k_1 Y (a_A)^a (a_B)^b \\ r_{-1} = k_{-1} Y (a_C)^c (a_D)^b \end{array}\right\} \qquad \dots (40)$$

حيث a_A هي فعالية المادة A، أما Y فهي دالة غير محددة تعتمد على درجة الحرارة والضغط والتركيز. وعندئذ عند الاتزان يكون $r_1 = r_{-1}$ وإن ثابت

الاتزان K_a (الرمز السفلي a يشير إلى أن ثابت الاتزان هـو بدلالـة الفعاليـات Activities) يعطي بـ :
$$K_a = \frac{k_1}{k_{-1}}$$
(حيث تختصر Y من البسط والمقام) .

وهكـذا لمحلـول غيـر مثـالي فـإن السـرعة للتفاعـل $aA + bB \rightarrow Products$: هو :

$$r = k^{\infty} Y (\gamma_A [A])^a) \gamma_B [B])^b \equiv k_{app} [A]^a [B]^b \qquad \dots (41)$$

حيث γ هي معامل الفعالية، أمـا k_{app} فهـو ثابـت السـرعة الظـاهري Apparent Rete Contant . ويعرف على أنه : $kapp = k^{\infty} Y (\gamma A)a (\gamma B$ b) وإن k^{∞} هو ثابت السرعة عند التخفيف اللانهائي .

وإن سبب وجوده يرجع إلى أنه لمحول عند التخفيف اللانهائي فإننا سنصل إلى السلوك المثالي وإن r ستساوي $k^{\infty} [A]^a [B]^b$. لأن معـاملات الفعاليـة ستساوي واحدًا وأيضًا Y ستكون واحدًا، لذلك فإن ثابت السرعة الحقيقي k^{∞} يمكن تعيينه بقياس k_{app} كدالة للتركيز ومن ثم توصيل الخـط البيـاني إلـى التخفيـف اللانهائي، وحالمًا نحصل على k^{∞} فإن Y تحسب من :

$$Y = \frac{k_{app}}{k^{\alpha} (\gamma_A)^a (\gamma_B)^b}$$






الباب الخامس

ميكانيكيـــة التفاعـل

الباب الخامس

" ميكانيكيـــــــــــة التفاعـــــــــل "

(Reaction Mechanism)

إن قانون السرعة Rate Low الملحـوظ (المحصـل عليـه عمليًـا) لتفاعل ما يساهم في إعطاء معلومـات مهمـة عـن ميكانيكيـة ذلـك التفاعـل. وميكانيكية التفاعل كما ذكرنا سابقًا هي عبارة عـن مجمـوع خطـوات التفاعـل التي تشترك فيه الجزيئات أو الذرات أو الأيونـات أو الجـذور الحـرة المؤديـة إلى إعطاء النواتج النهائية للتفاعل .

وكلما زاد عـدد الخطـوات فـي الميكانيكيـة زاد التعقيـد فـي قـانون السرعة الناتج .

وفي الكثير من الحالات يكـون مـن غيـر الممكـن إنجـاز عمليـات التكامل لمثل هذه القوانين من دون بعض الافتراضات أو التقريبات .

ولهذا الغرض توجد طريقتان تقريبيتان هما :

1- طريقـة الخطـوة المحـددة للسـرعة Rate – Determining - Step Approximation .

2- طريقـة الحالـة المسـتقرة (حالـة الاطـراد) Steady - State Approximation .

أولاً : طريقة الخطوة المحددة للسرعة :-

ففي الطريقة التقريبية الأولى يفترض أن ميكانيكية التفاعل تتضمن خطـوة واحدة (أو أكثر) متعاكسة تبقى قريبة من الاتزان طيلة معظم التفاعل ، هذه تكون متبوعة بخطوة بطيئة نسبيًا تحدد سرعة التفاعل ، والتي هي بدورها تكون متبوعة

بخطوة (أو أكثر) سريعة (ملاحظة : في حالات خاصـــة ممكـــن أن لا يوجـــد خطوات متعاكسة قبل الخطوة المحددة للسرعة أو قد لا يوجد خطوة (أو أكثـــر) سريعة بعد الخطوة المحددة للسرعة ولنأخذ التفاعل التـــالي وســـوف ننظـــر فـــي الميكانيكية المكونة من تفاعلات أساسية أحادية الجزيئة :

$$A \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B \underset{K_{-2}}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} C \underset{K_{-3}}{\overset{K_3}{\rightleftharpoons}} D \qquad \dots (1)$$

ونفترض أن الخطوة الثانية (أي $B \rightleftharpoons C$) هي الخطوة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل. وحتى يكون افتراضنا هذا ممكنًا يجب أن يكـــون $k_{-1} >> k_2$ أن سرعة $B \rightarrow C$ البطيئة بالمقارنة مع $B \rightarrow A$ سيضمن انتقال معظم جزيئـــات B عكوسيًا إلى A وتبعًا لذلك فإن الجزء الأول ($A \rightleftharpoons B$) في المعادلة (1) سيبقى قريبًا من الاتزان .

وبالإضافة فإن الخطوة $B \rightarrow C$ المحددة للسرعة هي التي تســـيطر علـــى معدل السرعة للتفاعل الكلي (لاحظ أنه في هـــذه الخطـــوة لـــن يوجـــد اتـــزان وذلـــك لأن $k_3 >> k_{-2}$) وبالنســـبة للتفاعـــل نحـــو الأمـــام $A \rightarrow D$ نفتـــرض أيضًا $k_2 [B] >> k_{-2} [C]$ (أي أن معدل تكون C أكبـــر بكثيـــر مـــن معـــدل تكون B) وخلال المراحل المبكرة من التفاعل ، فإن تركيز C هو قليل بالمقارنـــة مع تركيز B وهذا الشرط سوف يبقى نافذة المفعول .

وهكذا سنهمل التفاعل العكسي في الجزء الثاني ($B \rightleftharpoons C$) من معادلـــة (1) وطالما نحن قد أخذنا الجزء الثاني على اعتبار أنه غيـــر متعـــاكس فلـــيس مهمًا أن تكون الخطوة (أو الخطوات) الســـريعة التـــي تـــأتي بعـــده متعاكســـة أو غير متعاكسة .

إن سرعة التفاعل العملية ستعتمد فقط على التوازنات التي تسبق الخطـــوة المحددة لسرعة التفاعل وعلى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل نفســـها . ولنأخـــذ التفاعل المحفز بـــ Br^- التالي :

$$H^+ + HNO_2 + C_6H_5NH_2 \xrightarrow{Br^-} C_6H_5N_2^+ 2H_2O \quad ...(2)$$

أما قانون السرعة المقامة عمليًا هو :

$$r = k [H^+][NHO_2][Br^-] \quad ...(3)$$

أما الميكانيكية المقترحة فهي :

$$\left.\begin{array}{ll} H^+ + HNO_2 \underset{K_1}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} H_2NO_2^+ & (\text{خطوة توازن سريعة}) \\ H_2NO_2^+ + Br^- \xrightarrow{k_2} ONBr + H_2O & (\text{خطوة بطيئة}) \\ ONBr + C_6H_5NH_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_5N_2^+ + H_2O + Br^- & (\text{خطوة سريعة}) \end{array}\right\} ...(100)$$

(الخطوة البطيئة (أي الخطوة الثانية) هي الخطـوة المحـددة لسـرعة التفاعل) وبما أن $k_3 >> k_2$ فإنه يمكننا أخذ $\frac{d[C_6H_5H_2^+]}{dt}$ مساويًا إلـى معـدل تكون ONBr في الخطوة الثانية ، وعندئذ فإن :

$$r = k_2 [H_2^+NO_2^+][Br^-] \quad ...(5)$$

حيث يسمى $H_2NO_2^+$ بالمركب الوسطي Intermediate للتفاعل . وبقى علينا الآن أن نعبر عن r بدلالة المركبات المتفاعلة والناتجة. ولنأخذ الجزء الأول القريب من الاتزان في معادلة (4) نحصل على :

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[H_2NO_2^+]}{[H^+][HNO_2]}$$

أو :

$$[H_2NO_2^+] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right) [H^+][HNO_2] \quad ...(6)$$

نعوضها في معادلة (5) لينتج لنا :

$$r = \left(\frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}\right) ([H^+][HNO_2][Br^-]) \quad ...(7)$$

وهي في توافق مع معادلة (3) ، وما دام $k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} = k_0 k_2$ فإن ثابت السرعة الملحوظ k يحتوي على ثابت الجزء الأول من معادلة (4) وثابـت

سرعة الخطوة الثانية (المحددة لسرعة التفاعل) ونلاحظ أيضًا من معادلـــة (7) إن سرعة التفاعل الكلي تساوي سرعة الخطوة المحددة لسرعة التفاعل .

ثانيًا : طريقـــة الحالـــة المستقـــرة :

إن التعبير حالة مستقرة هنا لا يتضمن اتزان بأي حال من الأحوال وما هو إلاّ تعبير عن الوصول إلى حالة تكون فيها تراكيز المواد الوسطية ثابتًا بالرغم من أن هناك تحول المواد المتفاعلة باستمرار إلى النواتج .

وتتضمن عادة ميكانيكية التفاعل المتعدد الخطوات على مركـــب وســـطي (أو أكثر) لا يظهر في معادلة التفاعل النهائيـــة. وغالبًـــا تكـــون هـــذه المـــواد الوسطية فعالة جدًا وبذا فهي لا تتجمع بمقـــادير تـــذكر خـــلال التفاعـــل . وهـــذا يعني أن التركيز [X] للمركب الوسطي X هو أقل بكثير من التركيز [R] للمواد المتفاعلة R والتركيز [P] للمواد الناتجة P خلال معظم التفاعل .

وبفرض أن التركيز [X] يبدأ عن صفر ويرتفع إلى ذروته $[X]_{max}$ ثـــم ينخفض مرة ثانية إلى صفر. وعندما يبقى التركيز [X] صغيرًا خلال التفاعل فإن $[X]_{max}$ سيكون صغيرًا أيضًا بالمقارنة مع $[R]_{mqx}$, $[P]_{max}$.

وإن المنحنيات لـــ [R] , [X] , [P] مقابل الزمن يمكن توضيحها كما يلي ، حيث أن المواد المتفاعلة R هي A والمركب الوسطي X هو B أما الناتجـــة P فهي C . ويلاحظ أن ميل (Slope) المنحني B أقل بكثيـــر ممـــا للمنحنيـــين C , A وهذا يعني أن :

$$\frac{d[X]}{dt} \ll \frac{d[R]}{dt} \quad , \quad \frac{d[X]}{dt} \ll \frac{d[P]}{dt}$$

وعلى هذا الأساس سيكون جعل $\frac{d[X]}{dt} = 0$ تقريبًا مقبولاً لكـــل مـــادة وسطية فعالة. وهذا هو تقريب الحالة المستقرة .

ولنطبق هذه الطريقة على الميكانيكية المعطاة في معادلة (4) أخذين $H_2NO_2^+$ كمركب وسطي فعال وأيضا نتخلى عن الافتراض السابق حول كون الجزء الأول من معادلة (4) هو قريب من الاتزان .

كما إن معدل سرعة التفاعل نجده في معادلة (5) ، أما التركيز $H_2NO_2^+$ فيمكن إيجاده كالآتي :

$$\frac{d[H_2NO_2^+]}{dt} = 0 = k_1 [H^+][HNO_2] - k_{-1} [H_2NO^+] - k_2 [H_2NO_2^+][Br^-]$$

ومنها نحصل على :

$$[H_2NO_2^+] = \frac{k_1 [H^+][HNO_2]}{k_{-1} + k_2 [Br^-]} \qquad ... (8)$$

نعوض عن [$H_2NO_2^+$] من معادلة (8) في معادلة (5) لنحصل على :

$$r = \frac{k_1 \; k_2 [H^+][HNO_2][Br^-]}{k_{-1} + k_2 [Br^-]} \qquad ... (9)$$

وهي معادلة السرعة المتوقعة من قبل طريقة الحالة المستقرة .

ومن أجل الحصول على توافق مع قانون السرعة العملي المعطي في معادلة (3) يتطلب هذا إضافة افتراض آخر هو أن $k_{-1} >> k_2 [Br^-]$ وفي هذه الحالة ستختزل معادلة (9) إلى الصيغة المعطاة في معادلة (9) إلى الصيغة المعطاة في معادلة (7) .

إن هذا الافتراض الأخير يعني أن معدل سرعة رجوع $H_2NO_2^+$ إلى H^+ , HNO_2 هي أكبر بكثير من معدل سرعة تفاعله مع Br^- (وهو الشرط لجعل الجزء الأول (أو الخطوة الأولى) من معادلة (4) قريبة من الاتزان كما هو الحال في طريقة الخطوة المحددة للسرعة) .

كما إن طريقة الحالة المستقرة تعطي عادة قوانين سرع أكثر تعقيداً مما تعطيه طريقة الخطوة المحددة للسرعة .

أما الآن فسنعرض بعض القواعد التي تساعدنا في إيجاد الميكانيكية المنسجمة مع قانون السرعة العملي (وإن القواعد من واحد إلى خمسة هي ممكنة التطبيق مع طريقة الخطوة المحددة للسرعة) وكما يلي :

القاعدة الأولى :

إذا كان قانون السرعة هو : $r = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} + ... [L]^{\lambda}$

(حيث $\alpha , \beta , ... \lambda$ هي أعداد صحيحة موجبة)

فإن التركيب الكلي **Total Composition** للمواد المتفاعلة في الخطوة المحددة للسرعة هي : $\alpha A + \beta B + ... + \lambda L$

إن تحديد التركيب الكلي للمواد المتفاعلة يعني تحديد العدد الكلي للذرات المتفاعلة من كل نوع والشحنة الكلية الموجودة على المواد المتفاعلة، وعلى أية حال فإن الأنواع الحقيقية التي تتفاعل في الخطوة المحددة للسرعة لا يمكن الاستدلال عليها من قانون السرعة .

ولنأخذ التفاعل الغازي التالي لتوضيح هذه القاعدة : $2NO + O_2 \rightarrow NO_2$

أما قانون السرعة العملي لهذا التفاعل هو : $r = k [NO]^2 [O_2]$

والآن إذا اقترحنا ميكانيكية فيها خطوة محددة للسرعة. فإن التركيب الكلي المتفاعل للخطوة المحددة للسرعة (وفقاً للقاعدة أعلاه) هو :

$$\alpha A + \beta B + ... + \lambda L = 2NO + O_2 = N_2O_4$$

وندون أدناه الميكانيكيات الممكنة لهذا التفاعل كالآتي :

الأولى : ... (10) ...

$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2 \quad \text{(في اتزان)}$$

$$N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad \text{(بطيئة)}$$

الثانية : $$\left.\begin{array}{ll} NO + O_2 \rightleftharpoons NO_3 & (\text{في اتزان}) \\ NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2 & (\text{بطيئة}) \end{array}\right\} \quad \ldots (11)$$

الثالثة : $$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad \ldots (12)$$

إن جميع الميكانيكيات المذكورة أعلاه تعطي التركيب الكلـي N_2O_4 فـي الخطوة البطيئة المحددة للسرعة .

<u>القاعدة الثانية :</u>

إذا كان قانون السرعة: $r = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \ldots [L]^{\lambda} / [M]^{\mu} [N]^{\nu} \ldots [R]^{\rho}$

(حيث أن: $\alpha, \beta, \ldots \lambda, \mu, \nu \ldots \rho$ هي أعداد صحيحة موجبة) .

فإن التركيب الكلي للمواد المتفاعلة في الخطوة المحددة للسرعة هو :

$$\alpha A + \beta B + \ldots + \lambda L - \mu M - \nu N - \ldots - \rho r$$

وإضافة إلى ذلك تظهر μM , νM , ... , ρR كنواتج في التوازنات التـي تسبق الخطوة البطيئة المحددة للسرعة وهذه المواد لا تدخل في الخطـوة المحـددة للسرعة. (ملاحظة: تعتبر القاعدة 1 حالة خاصـة مـن القاعـدة 2 هـذه، فيهـا تكون $\mu = \nu = \ldots = \rho = 0$ ولنأخذ التفاعل التالي في المحلول المائي مثالاً لنا :

$$Hg_2^{2+} + Tl^{3+} \rightarrow 2Hg^{2+} + Tl^{+}$$

الذي يمتلك قانون السرعة الآتي :

$$r = k \frac{[Hg_2^{2+}][Ti^{3+}]}{[Hg^{2+}]} \quad \ldots (13)$$

والآن وفقًا لهذه القاعدة، فإن التركيب الكلي للمواد المتفاعلة فـي الخطـوة المحددة للسرعة هو: $Hg_2^{2+} + Tl^{3+} - Hg^{2+} = Hg\,Tl^{3+}$

إن Hg^{2+} هو ليس مادة متفاعلة في الخطوة البطيئة المحددة للسرعة وإنمـا هو ناتج في الاتزان الذي يسبق تلك الخطوة البطيئة .

إن الميكانيكية الممكنة لهذا المثال هي :

$$\left.\begin{array}{ll} Hg_2^{2+} \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} Hg^{2+} + Hg & (\text{توازن}) \\ Hg + Tl^{3+} \xrightarrow{k_2} Hg^{2+} + Tl^{+} & (\text{بطيئة}) \end{array}\right\} \quad \dots (14)$$

إن الخطوة البطيئة في معادلة (14) هي التي تحدد سرعة التفاعل وبذا فإن :

$$r = k_2 [Hg] [Tl^{3+}] \quad \dots (15)$$

إن المركب الوسطي هنا هو Hg ولإيجاد تركيزه نستخدم شرط التوازن في الجزء الأول من معادلة (14) أي أن : $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[Hg^{2+}] [Hg]}{[Hg_2^{2+}]}$

ومنها نحصل على :

$$[Hg] = \frac{k_1 [Hg_2^{2+}]}{k_{-1} [Hg^{2+}]} \quad \dots (16)$$

نعوض عن [Hg] من معادلة (16) في معادلة (15) ينتج لنا :

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[Tl^{3+}] [Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]} \quad \dots (17)$$

التي هي في توافق مع معادلة (13)

وبخصوص هذا المثال نود أن نعلق بعض الشيء على قانون السرعة المشار إليه في معادلة (13) .

ففي بداية التفاعل (حيث تركيز الناتج Hg^{2+} يساوي صفر) يعطي هذا القانون : $r = \infty$ وبذا فإن معادلة (13) غير صحيحة عند بداية التفاعل .

والآن عندما قمنا باشتقاق معادلة (17) المماثلة لمعادلة (13) استخدمنا علاقة الاتزان المشار إليها في معادلة (16) .

وعندئـــذ فـــإن معادلـــة (17) أو (13) تكـــون صـــحيحة فقـــط لأوقـــات بعد الوصـــول للاتـــزان : $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$ ولكـــن فـــي نفـــس الوقت إن الوصـــول إلـــى الاتـــزان يكـــون ســـريعًا بالمقارنـــة مـــع الخطـــوة الثانية البطيئـــة المحـــددة للســـرعة لـــذلك فـــإن انحـــراف مـــن المعادلـــة (13) خلال الفترات الأولى من التفاعـــل لا يكـــون لـــه تـــأثير يـــذكر علـــى حركيـــة التفاعل الملحوظة .

القاعدة الثالثة :

إذا كانت رتبة التفاعل نسبة إلى المذيب (S) غير معروفة فـــإن التركيـــب الكلي للمواد المتفاعلة في الخطوة المحددة للسرعة هي :

$$\alpha A + \beta B + ... + \lambda L - \mu M - vN - ...... \rho R + XS$$

حيث أن قانون السرعة هـــو نفســـه المعطـــي فـــي القاعـــدة 2 أمـــا X فيمكن أن تأخذ القيم : $0, \pm 1, \pm 2, ...$

فمثلاً: يمتلك التفاعل التالي في المحلول المائي :

$$H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \rightarrow H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O$$

قانون السرعة التالي : $r = k [H_3AsO_4] [I^-] [H^+]$

حيث رتبة التفاعل نسبة إلى الماء فهي غير معروفة .

وإذن فإن التركيب الكلي للمواد المتفاعلة في الخطـــوة المحـــددة لســـرعة التفاعل سيكون : $H_3AsO_4 + I^- + H^+ + XH_2O = AsIH_{4+2x} O_{4+X}$

إن أية قيمة لـــ X أقـــل مـــن (2 -) ســـيعطي عـــددًا ســـالبًا لـــذرات الهيـــدروجين لـــذلك ســـتكون $X \geq - 2$ وإن التركيـــب الكلـــي المتفاعـــل فـــي الخطوة المحددة للسرعة سيحتوي علـــى ذرة واحـــد As وذرة واحـــد I وذرتـــين على الأقل أوكسجين .

القاعدة الرابعة :

إذا احتوى قانون السرعة على العامل $[A]^{1/2}$ فـإن الميكانيكيـة سـوف تتضمن انفصال جزيئة A إلى نوعين من المواد قبل الخطـوة المحـددة لسـرعة التفاعل ومثلاً على ذلك هو التفاعل المحفز بـ H^+ حيث أن مصدر H^+ هو تـأين حامض الخليك : $CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-$

ولنفترض أن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي : $H^+ + B \rightarrow C + D$

حيث يعاد تكوين المحفز H^+ في خطوة سريعة لاحقة .

وهكذا يكون: $r = k [H^+] [B]$ وطالما أن H^+ يعاد تكوينه فإن تركيـزه سيبقى ثابتًا خلال التفاعل. وإذا رمزنا لثابت تفكك حامض الخليـك بـالرمز K_{diss} فعندئذ نكتب :

$$K_{diss} = \frac{[H^+] [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]}$$

(حيث أن: $[H^+] = [CH_3COO^-]$) .

وعندئذ نحصل منها : $[H^+] = k_{diss}^{1/2} [CH_3COOH]^{1/2}$

وسيكون قانون السرعة : $r = k K_{diss}^{1/2} [CH_3COOH]^{1/2} [B]$

إن الرتب بأنصاف أعداد تظهر عادة في التفاعلات المتسلسـلة وعـادة لا تطبق طريقة الخطوة البطيئة المحددة للسرعة على هذا النوع من التفاعلات. ولكن مع ذلك فإن الرتب بأنصاف أعداد تنتج من انفصال في الجزيئة (وعـادة تكـون الخطوة الأولى في التفاعل المتسلسل) .

القاعدة الخامسة :

إذا كان معامل المادة المتفاعلة يتجاوز رتبها في قانون السرعة فإنه يجـب أن يوجد خطوة واحدة (على الأقل) بعد الخطوة البطيئة المحددة للسرعة. فمـثلاً في التفاعل المعطي في معادلة (2) حيث الرتبة نسبة إلى $C_6H_5NH_2$ هي صـفر

في قانون السرعة المعطي في معادلة (3) بوضوح نحتـاج إلـى خطـوة فيهـا $C_6H_5NH_2$ كمادة متفاعلة تأتي بعد الخطوة المحددة للسرعة .

القاعدة السادسة :

إن قانون السرعة الذي يحتوي على مجموع مـن الحـدود فـي المقـام يشير إلى ميكانيكية حاوية علـى مركـب وسـطي واحـد (أو أكثـر) فعـال، التي لها نطبق طريقة الحالة المستقرة والمثال علـى هـذه القاعـدة هـو نفسـه المعطي في معادلة (9) .

الباب السادس
التفاعلات المتسلسلة

الباب السادس

" التفاعــــــلات المتسلسلـــــة "

(Chain Reactions)

يتضمن التفاعل السلسلي على سلسلة من الخطوات التي تستهلك فيها مــادة وسطية فعالة وتتحول مواد متفاعلة إلى النواتج ومن ثم يعاد تكوين المادة الوسطية الفعالة أن إعادة تكوين المادة الوسطية الفعالة سيساعد في اســتمرار إعــادة هــذه الدورة مكونة التفاعلات المتسلسلة .

ولنأخذ التفاعل السلسلي التالي مثالاً لنا : $H_2 + Br_2 = 2HBr$

وقد وجد بأن قانون السرعة التجريبي للتفاعل الغازي السابق عنــد مــدى حراري يبين 500K إلى 1500K هو :

$$r = \frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1+k'[HBr]/[Br_2]} \qquad \ldots (1)$$

وبما أن $a = 2$ لــ HBr لذا قد أدخلنــا العامــل ½ فــي المعادلــة (1) ليعبر عن $\frac{1}{a}$.

أما الثابت k' فقد وجد بأنه 0.12 ويعتمد قليلاً على درجة الحرارة وعنــد المراحل المبكرة من التفاعل فإن $1 >> \frac{[HBr]}{[Br_2]}$ وهكذا فإن الحد الثاني في مقام معادلة (1) يمكن إهماله وعندئذ نكتب :

وعندما يكون : $([HBr] << [Br_2])$ $\qquad r \approx [H_2][Br_2]^{1/2}$

كما أن وجود $[Br_2]^{1/2}$ في قانون السرعة يبين لنا بان الميكانيكية تتضمن انفصالاً لجزيئة Br_2 (راجع القاعدة الرابعة) .

إن جزيئة البروم يمكن أن تنفصل لتعطي ذرتي بروم فقط. وعندئذ تتحد ذرة بروم مع H_2 لتنتج HBr وذرة هيدروجين .

إن كل ذرة هيدروجين ناتجة يمكنها عندئذ أن تتفاعل مع Br_2 لتؤدي إلى تكوين HBr وذرة بروم. وبذلك يعاد تكوين المادة الوسطية الفعالة (وهي هنا تكون ذرة البروم) وإذن ستكون الميكانيكية المقترحة لهذا التفاعل كالآتي :

$$Br_2 + M \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} 2Br + M$$

$$Br + H_2 \underset{K_{-2}}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} HBr + H \qquad \ldots (2)$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$$

في الخطوة 1 (التفاعل نحو الأمام) تتصادم الجزيئة Br_2 مع أي جسم (M) لتكتسب طاقة بواسطتها تتفكك إلى ذرتين من البروم .

أما الخطوة (1 -) فهي التفاعل العكسي التي تتحد فيه ذرتا البروم لتكوين الجزيئة Br_2 أما M فيعمل على حمل طاقة الرابطة المتحررة .

وتسمي الخطوة 1 بخطوة شروع السلسلة **Chain - Initiation Step** لأنها تولد حامل السلسلة **Chain-Carrier** الفعال (Br) في حين تعرف الخطوة 1- بخطوة إنهاء السلسلة **Chain-Termination Step** لأنها تزيل ذرات البروم .

ونلاحظ في الخطوتين 3,2 من السلسلة في (2) أن استهلاك Br سيعمل على تحويل H_2 و Br_2 إلى HBr وكذلك يعاد توليد Br وبذا تدعي هاتان الخطوتان بخطوتي انتشار السلسلة **Chain-Propagation** .

أما الخطوة (2 -) أي : $HBr + H \rightarrow Br + H_2$ فهي خطوة مانعة **Inhibiting Step** حيث فيها يتم تفكيك HBr وبالتالي ستنخفض r . والآن من أجل الحصول على قانون السرعة من الميكانيكية المعطاة في معادلة (2) يجب إيجاد معدل تكوين HBr

(حيــــث يتكــــون HBr فـــــي الخطـــــوتين 3,2 ويــــزول فــــي الخطوة 2 -) وكالآتي :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2 [Br][H_2] + k_3 [H][Br_2] - k_{-2} [HBr][H] \quad ...(3)$$

هذه المعادلة تحوي جذرين حرين وسطيين هما H و Br (وهمـا حـاملاً السلسلة) نطبق طريقة الحالة المستقرة لهذين النوعين الوسطيين وكالآتي :

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = k_2 [Br][H_2] - k_{-2} [HBr][H] - k_3 [H][Br_2] \quad ...(4)$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0 = 2k_1 [Br_2][M] - 2k_{-1} [Br]^2 [M] - k_2 [Br][H_2] + k_{-2} [HBr][H] + k_3 [H][Br_2] \quad ...(5)$$

وإذا جمعنا معادلتي (4) , (5) ينتج لنا :

$$0 = 2k_1 [Br_2][M] - 2k_{-1} [Br]^2 [M]$$

ومنها نحصل على :

$$[Br] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} \quad ...(6)$$

نعوض معادلة (119) في معادلة (117) لنحصل على :

$$0 = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2] - k_{-2} [HBr][H] - k_3 [H][Br_2]$$

ومنها نحصل على :

$$[H] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_{-2} [HBr]}$$

$$= \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{-1/2}}{K_3 + k_{-2} [HBr] / [Br_2]} \quad ...(7)$$

وإذا عوضنا عن [Br] من معادلة (6) وعن [H] من معادلة (120) .
في معادلة (3) فسوف نحصل على النتيجة المطلوبة وكالآتي :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2 [H_2] \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} + \{ k_3 [Br_2]$$

$$- k_{-2} [HBr] \} \left\{ \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{-1/2}}{K_3 + k_{-2} [HBr] / [Br_2]} \right\}$$

وبعد إجراء بعض العمليات الجبرية البسيطة تترتب هذه المعادلة لتصبح بالشكل التالي :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{-1/2}}{1 + \left(\frac{k_{-2}}{k_3} \right) [HBr] / [Br_2]} \qquad \dots (8)$$

أو تكتب بالشكل التالي :

$$r = \tfrac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]}$$

حيث :

$$k' = \left(\frac{k_{-2}}{k_3} \right) \qquad , \qquad k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)$$

وهذه المعادلة هي في توافق مع قانون السرعة العملي التجريبي (1) ويمكن بدء التفاعل المتسلسل بعدة طرق، من بينها الطريقة الحرارية، حيث يسخن مزيج التفاعل لدرجة حرارية عندها تمتلك بعض التصادمات بين Br_2 , M (في مثالنا أعلاه) طاقة حركية تكفي لتفكيك جزيئة Br_2 إلى حامل السلسلة Br .

ويمكن استخدام الطريقة الكيميائية الضوئية Photochemical Method لبدء تفاعل $H_2 - Br_2$ وذلك بامتصاص ضوء بمقدوره تفكيك Br_2 إلى $2Br$.

وهناك ثمة طريقة أخرى تتم بإضافة مادة تسمى المبدأ Initiator تتفاعل مع Br_2 ومعطية حامل السلسلة Br فمثلاً يضاف بخار الصوديوم إلى مزيج التفاعل $H_2 - Br_2$ وسوف يتفاعل مع Br_2 كالآتي: $Na + Br_2 \rightarrow NaBr + Br$.

وبما أن كل ذرة أو جزيئة كحامل سلسلة يقوم بتوليد العديد من جزيئات الناتج لذا فإن كمية صغيرة من مادة لها القابلية على تحطيم حاملات السلسلة سوف تبطئ (أو تمنع) التفاعل المتسلسل بمقدار كبير . فمثلاً يمكن لـ NO من الإتحاد مع حامل السلسلة الجزر CH_3 لإعطاء CH_3NO .

وإن O_2 يعتبر مانعًا Inhibitor في تفاعل $H_2 - Cl_2$ المتسلسل لأنه يتحد مع حامل السلسلة Cl ليعطي ClO_2 . والآن إذا نظرنا في الخطوتين 3,2 من الميكانيكية في (2) نلاحظ إنه يتم استهلاك وتوليد حامل سلسلة واحد. ولكن في تفاعلات متسلسلة معينة يتم توليد حاملات سلسلة عديدة أكثر مما يستهلك .

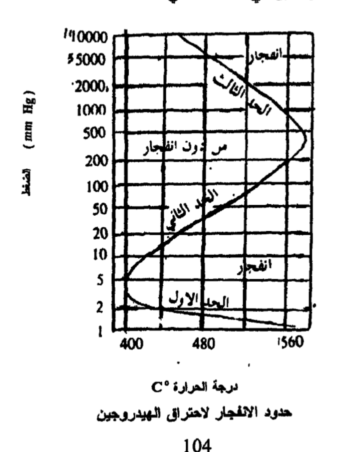
وتسمى مثل هذه التفاعلات المتسلسلة بالمتسلسلة المتشعبة Branching Chain وتزداد سرعة التفاعل هذا كلما زاد عدد الحاملات فيه ، وقد تؤدي الزيادة الكبيرة لحاملات السلسلة إلى حدوث انفجار Explosion وبوضوح لا يمكن استخدام طريقة الحالة المستقرة لمثل هذه الظاهرة .

ومن بين الأمثلة المدروسة لهذا النوع من التفاعلات هو احتراق الهيدروجين Combustion of Hydrogen : $2H_2 + O_2 = 2H_2$

أما ميكانيكية هـذا التفاعـل المتوقعـة (وهـي تتضـمن حـاملات السلسـلة : O, H, OH, HO_2) فندون بعض خطواتها أدناه :

1)	$H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H$	(خطوة الشروع)
2)	$H_2 + HO_2 \rightarrow HO + H_2O$	(خطوة الانتشار)
3)	$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$	
4)	$O_2 + H \rightarrow HO + O$	
5)	$H_2 + O \rightarrow HO + H$	

إن الخطـوتين 4 , 5 همـا تفـاعلان متشـبعان لأنهمـا يزيـدان فـي عدد حاملات السلسلة وهذا يمكنه زيـادة التفاعـل بدرجـة كبيـرة وقـد يـؤدي بالتالي إلى حدوث انفجار . كما إن حدوث انفجار يعتمد على درجة حرارة وضغط النظام المتفاعل ، كما هو مبين في الشكل التالي :



درجة الحرارة C°

حدود الانفجار لاحتراق الهيدروجين

حيث عند ضغط منخفض فإن النظام سيكون خارج حدود الانفجار، وهنا يمكن لحاملات السلسلة (المتولدة من التفاعلات المتشعبة) الوصول إلى جدران الوعاء الحاوي لها حيث يمكنها الاتحاد والتخلص من الطاقة الزائدة . أما زيادة الضغط ستعمل على نقل النظام خلال حد الانفجار الأول **First Explosion Limit** . وعندما نحدث شررًا خلاله فإنه سينفجر بسبب تفاعل حاملات السلسلة قبل وصولها للجدران .

وعند زيادة الضغط أكثر فإن النظام سيمر خلال حد الانفجار الثاني إلى منطقة حيث يجري التفاعل من دون انفجار وهنا سيكون الضغط كبيرًا لدرجة يدفع الجذور الحرة المتولدة من التفاعلات المتشعبة للاتحاد مع جزيئات التفاعل الغازية :

$$H + H_2 + M \rightarrow HO_2 + M$$

وبذلك يقلل من تركيز حامل السلسلة **H** وبالتالي يتم منع الانفجار وإذا استمروا في زيادة الضغط فسيمر النظام خلال حد الانفجار الثالث وهنا يعود التفاعل للانفجار ثانية .

سلاسل الجذور الحرة : Free-Radical Chains :-

الجذور الحرة هي جزيئات فعالة (أو ذرات) ذات الكترونات منفردة . **Unpaired Electrons** وطبيعي هذا التعبير لا ينطبق على المواد المستقرة مثل Fe^{3+} أو O_2 بالرغم من كونها تحتوي على الكترونات منفردة .

إن الجزيئات العضوية يمكن أن تتفكك لتعطي جذورًا حرة عند الدرجات الحرارية العالية هذه الجذور الحرة غالبًا ما تسلك كحاملات سلسلة . ومن الأمثلة على ذلك التحلل الحراري للاسيتالديهايد وفقًا للتفاعل $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ الذي فيه تكون جذور المثيل الحرة (CH_3) هي حاملات السلسلة .

هذا التفاعل يتم عادة عند درجة حرارية 500^oc أو أكثر. ولكن عندما نستخدم الأزوميثان فإن التفكك الحراري للأسيتالديهايد يمكن أن يتم بدرجة حرارية أقل (في حدود 300^oc) حيث عند هذه الدرجة الحرارية يتفكك الأزوميثان ليعطي جذور المثيل الحرة التي تحفز تفاعل الأسيتالديهايد . ولنتابع ميكانيكية هذه التفاعل المتوقعة ومن ثم إيجاد معدل تكون المثيان وذلك بتطبيق طريقة الحالة المستقرة وكما يلي :

$$\left.\begin{array}{ll} 1)\ CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CHO & (\text{خطوة الشروع}) \\ 2)\ CH_3CHO + CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4 + CO + CH_3 & (\text{خطوة الانتشار}) \\ 3)\ CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_3} C_2H_6 & (\text{خطوة الإنهاء}) \end{array}\right\} \quad \ldots(9)$$

ومن أجل الحصول على قانون السرعة من الميكانيكية المعطاة في معادلة (9) أعلاه يجب إيجاد سرعة تكوين CH_4 كالآتي :

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2 [CH_3CHO] [CH_3] \qquad \ldots (10)$$

نطبق طريقة الحالة المستقرة لجذر المثيل الحر:

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = O = k_1 [CH_3 CHO] - 2k_3 [CH_3]^2 \qquad \ldots (11)$$

ولم ندخل الخطوة (2) من معادلة (9) لأن CH_3 موجود كمادة متفاعلة وناتجة :

والآن من معادلة (11) نحصل على :

$$[CH_3] = \left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2} \qquad \ldots (12)$$

نعوض عن $[CH_3]$ من معادلة (125) في معادلة (10) لينتج لنا :

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2} \qquad \ldots (13)$$

ومن أجل التحقق من هذه الميكانيكيــة ينبغــي الحصــول علــى التأكيــد التجريبي من المختبــر فيمــا إذا كــان معــدل تكــوين المثيــان يعتمــد علــى تركيز الاسيتالديهايد مرفوعًا للقــوة (3/2) وإذا تــم ذلــك فــإن الميكانيكيــة قــد حصلت على التأييد أن توليد الجذور الحــرة فــي التفــاعلات الكيميائيــة يمكــن الكشف عنها بعدة طرق من بينها الطرق الطيفية مثــل قيــاس أطيــاف الــرنين البرمي الالكترونـــي **ESR Electron Spin Resonance Spectra** ، وأطيــاف الكتلـــة **Mass Spectra** وأطيـــاف امتصـــاص الضـــوء المرئـــي وفـــوق البنفســـجي **Visible – Ultraviolet Absorption** وتســـتخدم طريقــة المرايــا للكشف عن جــذور عضــوية بســيطة . حيــث فيهــا يرســب معــدن (مثــل الزنك، أو الرصاص، أو الانتيمــون أو التيليريــوم) علــى الجــدران الداخليــة لأنبوبة من الزجاج أو الكوارتز .

وعندما يمر غاز حاو على جذور حرة (كالمثيل) خلال الأنبوبة فإن هذه الجذور ستتفاعل مع المعدن المرآة الذي سيختفي تدريجيًا .

<u>مثـــال (1) :</u>

ما هي العلاقة بين k_f (ثابت سرعة التفاعل نحو الأمام) و k_b (ثابــت سرعة التفاعل نحو الخلف) و **K** ثابت التوازن ، للتفاعل التالي :

$$2Fe^{2+} + 2Hg^{2+} = 2Fe^{3+} + Hg_2^{2+}$$

الذي يجري في محلول حامض البيروكلوريك المــائي، ويمتلــك قــانون الســـرعة للتفاعــل الأمــامي الآتــي : $r_f = k_f [Fe^{2+}] [Hg^{2+}]$. علمًــا أن الميكانيكية المقترحة التي تناسب قانون السرعة هذا ، هي :

$$Fe^{2+} + Hg^{2+} \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} + Hg^{+} \quad \text{(خطوة بطيئة)}$$

$$2Hg^{+} \underset{K_{-2}}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} Hg_2^{2+} \quad \text{(خطوة سريعة)}$$

الحــل :

الخطوة 1 (نحو الأمام) هــي الخطــوة البطيئــة المحــددة للســرعة ، وإذن يكون :

$$r_f = k_1 [Fe^{2+}] [Hg^{2+}] = k_f [Fe^{2+}] [Hg^{2+}] \qquad \text{... (أ)}$$

(طالما نحن بصدد سرعة التفاعل الأمامي وكون النــاتج Fe^{3+} موجــودًا بكميات صغيرة فقط لذا فنحن لم نــدخل التفاعــل العكســي (1-) فــي الخطــوة البطيئة المحددة للسرعة ولكن عندما ندرس التفاعل العكسي فإننا سندخل العمليــة أو الخطوة العكسية ذات ثابت السرعة k_{-1} في الخطوة المحــددة للســرعة وهــو ما سنتطرق إليه أدناه) .

والآن نأخذ التفاعل العكسي (أي $2Fe^{3+} + Hg_2^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + 2Hg^{2+}$) وهذا يعني أن الميكانيكية ستبدأ بالاتزان الســريع ($Hg_2^{2+} \rightleftharpoons 2Hg^{+}$) ويتبعــه الخطوة البطيئة المحددة للســرعة ($Fe^{3+} + Hg^{+} \rightarrow Fe^{2+} + Hg^{2+}$) ذات ثابــت السرعة k_{-1} وإذن يمكننا أن نكتب قانون السرعة للتفاعل العكسي كالآتي :

$$r_b = k_{-1} [Fe^{3+}] [Hg^{+}] \qquad \text{... (ب)}$$

ومن خطوة التوازن نحصل علي :

$$[Hg^{+}] = \left(\frac{k_{-2}}{k_2} \right)^{1/2} [Hg_2^{2+}]^{1/2} \qquad \text{...(جـ)...}$$

وعند التعويض عن [Hg^{+}] من معادلة (ج) في معادلة (ب) نحصل على :

$$r_b = k_{-1} \left(\frac{k_{-2}}{k_2} \right)^{1/2} [Fe^{3+}] \; [Hg_2^{2+}]$$

$$= k_b \; [Fe^{3+}] \; [Hg_2^{2+}]^{1/2} \qquad \text{... (د)}$$

عند التوازن يكون $r_f = r_b$ وبذا نكتب :

$$k_f [Fe^{2+}]_{eq} [Hg^{2+}]_{eq} = k_b [Fe^{3+}]_{eq} [Hg_2^{2+}]^{1/2}_{eq}$$

أو تكتب بالشكل التالي :

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[Fe^{3+}]_{eq}[Hg_2^{2+}]_{eq}^{1/2}}{[Fe^{2+}]_{eq}[Hg^{2+}]_{eq}}$$

إن ثابت الاتزان للتفاعل الكلي المعطي في هذا المثال ($2Fe^{2+} + 2Hg^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + Hg_2{}^{2+}$) يكتب كالتالي :

$$K = \frac{[Fe^{3+}]_{eq}^2[Hg_2^{2+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}^2[Hg^{2+}]_{eq}^2}$$

وهكذا فإن الطرف الأيمن من معادلة (هـ) سيكون مساويًا لـ $K^{½}$ وتصبح المعادلة كما يلي :

$$\frac{k_f}{k_b} = K^{½}$$

<u>مثال (2) :</u>

للتفاعل $NO_2Cl \rightleftharpoons NO_2 + ½\, Cl_2$ اقترحت الميكانيكية التالية :

$$NO_2Cl \xrightarrow{k_1} NO_2 + Cl$$

$$NO_2Cl + Cl \xrightarrow{k_2} NO_2 + Cl_2$$

طبق طريقة الحالة المستقرة لـ Cl وذلك من أجل الحصول على قانون السرعة المتوقع من الميكانيكية أعلاه .

<u>الحل :</u>

$$\frac{d[NO_2Cl]}{dt} = -k_1[NO_2Cl] - k_2[NO_2Cl][Cl] \qquad \ldots (أ)$$

$$\frac{d[Cl]}{dt} = O = k_1[NO_2Cl] - k_2[NO_2Cl][Cl] \qquad \ldots (ب)$$

ومن معادلة (ب) نحصل على :

$$\frac{k_1}{k_2}[NO_2Cl] = [NO_2Cl][Cl] \qquad \ldots (ج)$$

نعوض (ج) في (أ) لينتج :

$$\frac{d[NO_2Cl]}{dt} = -k_1[NO_2Cl] - k_2\frac{k_1}{k_2}[NO_2Cl] = -2k_1[NO_2Cl]$$

مثـــال (3) :

اقتـــرح رايـــس Rice وهيرزفيلـــد Herzfeld الميكانيكيـــة التاليـــة لتفكك الإيثان :

$$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2CH_3$$

$$C_2H_6 + CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5$$

$$C_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H$$

$$C_2H_6 + H \xrightarrow{k_4} C_2H_5 + H_2$$

$$H + C_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_2H_6$$

عين سرعة تفاعل C_2H_6 بتطبيـق طريقـة الحالـة المسـتقرة للجـذور H و CH_3 , C_2H_5 واعتبر k_1 صغيرة مقارنة بالثوابت الأخرى .

الحـــل :

نكتب سرعة تفاعل C_2H_6 بوحدة الحجم كالآتي : $r = - \frac{d[C_2H_6]}{dt}$

$$= k_1 [C_2H_6] + k_2 [CH_3][C_2H_6] + k_4[H][C_2H_6] - k_5[H][C_2H_5] \quad ... \text{(أ)}$$

نطبق طريقة الحالة المستقرة للجذور الحرة والــذرات CH_3 , C_2H_5 , H وكما يلي :

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = 0 = 2k_1 [C_2H_6] - k_2 [CH_3][C_2H_6]$$

ومنها نحصل على :

$$[CH_3] = \frac{2k_1}{k_2} \quad ... \text{(ب)}$$

$$\frac{d[C_2H_5]}{dt} = 0 = k_2 [CH_3][C_2H_6] - k_3 [C_2H_5] + [H][C_2H_6] - k_5 [H][C_2H_5] \quad ... \text{(ج)}$$

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = k_3 [C_2H_5] - k_4 [H][C_2H_6] - k_5 [H][C_2H_5] \quad \ldots \text{(د)}$$

وعند جمع معادلتي (ج) و (د) ينتج لنا :

$$0 = k_2 [CH_3][C_2H_5] - 2k_5 [H][C_2H_5]$$

ومنها نحصل على :

$$[H] = \frac{k_2 [CH_3][C_2H_6]}{2k_5 [C_2H_5]} \quad \ldots \text{(هـ)}$$

نعوض عن $[CH_3]$ من معادلة (ب) في معادلة (هـ) :

$$[H] = \frac{k_2 (2k_1/k_2)[C_2H_6]}{2k_5 [C_2H_5]} = \frac{k_1 [C_2H_6]}{k_5 [C_2H_5]} \quad \ldots \text{(و)}$$

نعوض معادلة (و) في معادلة (د) وكالآتي :

$$0 = k_3 [C_2H_5] - \frac{k_4 k_1 [C_2H_6]^2}{k_5 [C_2H_5]} - \frac{k_5 k_1 [C_2H_6][C_2H_5]}{k_5 [C_2H_5]}$$

وبعد ترتيبها تصبح :

$$[C_2H_5]^2 - \frac{k_1}{k_3} [C_2H_6][C_2H_5] - \frac{k_1 k_4}{k_3 k_5} [C_2H_6]^2 = 0$$

وباستخدام طريقة الدستور في حل هذه المعادلة ينتج لنا :

$$[C_2H_5] = \left\{ \frac{k_1}{2k_3} \pm \frac{\sqrt{\left(\frac{k_1}{k_3}\right)^2 + 4\left(\frac{k_1 k_4}{k_3 k_5}\right)}}{2} \right\} [C_2H_6]$$

$$= D [C_2H_6] \quad \ldots \text{(ز)}$$

(حيث D هي الكمية الموجودة بين القوسين { } الكبيرين) .

والآن نعوض معادلة (ز) في معادلة (و) لنحصل على :

$$[H] = \frac{k_1 [C_2H_6]}{k_5 D [C_2H_5]} = \frac{k_1}{k_5 D} \quad \ldots \text{(ح)}$$

والآن نأخذ [CH_3] من معادلة (ب) و [C_2H_5] من معادلة (ز) و [H] من معادلة (ح) ونعوضها جميعًا في معادلة (أ) لنحصل على :

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_1 [C_2H_6] + 2k_1 [C_2H_6] + \frac{k_5 \; k_1}{k_5 D} [C_2H_6] - \frac{k_5 \; k_1}{k_5 D} D [C_2H_6]$$

$$= 2k_1 [C_2H_6] + \frac{k_4 \; k_1}{k_5 D} [C_2H_6] \qquad \text{... (ط)}$$

وإذا كانت k_1 صغيرة مقارنة بالثوابت الأخرى عندئذ يختزل التعبير D إلى الآتي :

$$D = \left(\frac{k_1 \; k_4}{k_3 \, k_5}\right)^{½} \qquad \left(\text{حيث أهملنا } \frac{k_1}{k_3}\right)$$

وبذا تصبح المعادلة (ط) بالصيغة التالية :

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = 2k_1 [C_2H_6] + \frac{k_4 \, k_1 \, k_3^{1/2} \, k_5^{1/2}}{k_5 \, k_1^{1/2} \, k_4^{1/2}} [C_2H_6]$$

$$= 2k_1 [C_2H_6] + \frac{k_4^{1/2} \; k_1^{1/2} \; k_3^{1/2}}{k_5^{1/2}} [C_2H_6]$$

ولكن k_1 هي صغيرة (وهي بنفس الوقت أصغر بكثير من ($k_1^{½}$) لذا يمكننا كتابة المعادلة الأخيرة كالآتي :

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} \approx \left(\frac{k_4 \, k_1 \, k_3}{k_5}\right)^{½} [C_2H_6]$$

وهي معادلة الرتبة الأولى بالنسبة لـ C_2H_6 .

<u>تمريـــن :</u>

(حاول بنفسك حل هذا التمرين) .

تتفكك جزيئة الأوزون O_3 وفقًا للميكانيكية المقترحة التالية :

$$O_3 \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O \qquad , \qquad O_3 + O \xrightarrow{k_2} 2\,O_2$$

اثبت صحة قانون السرعة لتفكك الأوزون التالي :

$$-\frac{d[O_3]}{dt}=\frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]+k_2[O_3]}$$

مستخدمًا طريقة الحالة المستقرة لذرات O .

الباب السابع

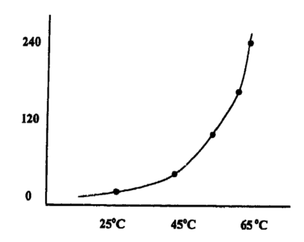
تأثير درجة الحرارة في سرع التفاعلات

الباب السابع

" تأثير درجة الحرارة في سرع التفاعلات "

Effect of Temperature on Reaction Rates:

تعتمد ثوابت السرع بصورة كبيرة على درجة الحرارة، حيث تزداد قيمتها كلما ارتفعت درجة الحرارة ، كما هو مبين في الشكل التالي :



ثابت السرعة مقابل درجة الحرارة لتفاعل التفكك من الرتبة الأولي

وهناك قاعدة تقريبية تنطبق على الكثير من التفاعلات في المحلول (عند درجات حرارية قريبة من درجة حرارة الغرفة) هي أن كل زيادة 10^oC تسبب مضاعفة قيمة k أو رفع قيمته إلى ثلاثة أمثال ما كان عليه قبل ارتفاع درجة الحرارة . حيث إن معادلة أرهينوس لها صيغة بسيطة وهي :

$$k = A \exp \frac{E_a}{RT} \qquad ...(1)$$

حيث A , E_a هما ثابتان مميزان للتفاعل. ويعرف أيضًا A بعامل التردد Frequency Factor ، أما E_a فهي طاقة التنشيط Activation Energy

وتكون وحدات A نفسها لثابت السرعة k فـــي حـــين تكـــون وحـــدات E_a هـــي نفسها وحدات RT أي وحدات طاقة بالمول وعادة يعبر عنهـــا بــــ $kcal\ mol^{-1}$ أو $kJ\ mol^{-1}$.

والسؤال الآن هو إذا كان عندنا مجموعة من قيم k مقابلة لمجموعة مـــن الدرجات الحرارية فكيف يمكننا إيجاد كل من A , E_a والجواب هـــو أن نســـتخدم معادلة (1) بعد أن نحولها إلى صيغة خطية وذلك بأخذ اللوغـــاريتم للأســـاس e ولطرفي المعادلة المذكورة .

$$\left.\begin{aligned} \ln k &= \ln A - \frac{E_a}{RT} \\ \log k &= \log A - \frac{E_a}{2.303\ RT} \end{aligned}\right\} \qquad \ldots (2)$$

وعندئذ فإنه يمكن رسم مخطط بياني بين lnk مقابل $\frac{1}{T}$ حيث ســـيعطي خطًا مستقيمًا ميله يساوي $-\frac{E_a}{R}$ وإن نقطة تقاطعه مع المحور lnk تمثـــل lnA (أو يمكن إيجاد lnA بالتعويض في معادلة (2) بعد معرفة E_a , k) .

<u>مثـــال (1) :</u>

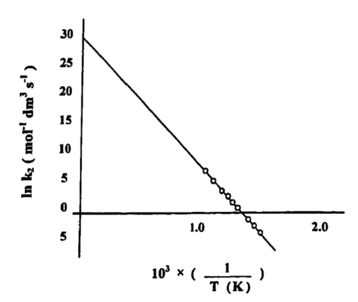
ندون أدناه قيم ثوابت السرعة لتفكك الاسيتالديهايد (من الرتبة الثانية) التي قيست فوق مدى حراري K (700 – 1000) .

$k\ (dm^3 mol^{-1} s^{-1})$	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20.0	145
T (K)	700	730	760	790	810	840	910	1000

احسب قيمة كل من A , E_a

<u>الحـــل :</u>

نرسم lnk مقابل $\frac{1}{T}$ كما يلي :



ومنه نحصل على ما يلي :

$$\text{Slope (الميل)} = -2.207 \times 10^4 = -\frac{E_a}{R}$$

$$E_a = (2.207 \times 10^4\ K)(8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}) = 184 \times 10^3\ J\ mol^{-1}$$

أما نقطة التقاطع مع محور ln k فهي 26.95 وهي تساوي ln A ، أي أن :

$$\ln A = 26.95 \quad , \quad A = 5.06 \times 10^{11}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

وفي الجدول التالي بعض القيم العملية لكل من A , E_a للعديد من التفاعلات وتستخدم معادلة أرهينوس (1) لجميع التفاعلات الأساسية المتجانسة تقريبًا وكذلك لمعظم التفاعلات المعقدة .

ويلاحظ من معادلة أرهينوس أن طاقة تنشيط منخفضة تعني وجود تفاعل سريع في حين إذا كانت طاقة التنشيط عالية فيشير ذلك إلى تفاعل بطئ .

إن التعريف العام لطاقة التنشيط E_a لأية عملية حركية يعطي بالمعادلة التالية :

$$E_a \equiv RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \qquad \dots (3)$$

التفاعـل	A	Ea
(1) الرتبة الأولى : k_1		
	A / s^{-1}	E_a / kJ mol^{-1}
cyclopropane → propene	1.58×10^{15}	272
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	3.98×10^{13}	160
sic CHD: CHD → trans CHD: CHD	3.16×10^{12}	256
syclobutane → $2C_2H_4$	3.98×10^{15}	261
$C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + HI$	2.51×10^{13}	209
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	2.51×10^{17}	384
$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	6.31×10^{14}	88
$N_2O \rightarrow N_2 + O$	7.94×10^{11}	250
$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$	1.0×10^{13}	167
(2) الرتبة الثانية : k_2		
	$A / dm^3 mol^{-1} s^{-1}$	E_a / kJ mol^{-1}
الحالة الغازية		
$O + N_2 \rightarrow NO + O$	1×10^{11}	315
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	8×10^{10}	42
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	8×10^{10}	23
$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$	2×10^{10}	≈ 0
$NO + Cl_2$ $NOCl + Cl$	4×10^{9}	85
$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$	3×10^{8}	27
$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	2×10^{8}	44
$C_6H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H$	1×10^{8}	≈ 25
المحاليل		
$C_2H_5ONa + CH_3I$ in C_2H_5OH	2.42×10^{11}	81.6
$C_2H_5Br + OH^-$ in H_2O	4.30×10^{11}	89.5
Sucrose + H_2O in acid H_2O	1.50×10^{15}	107.9

وهذه المعادلة (3) إذا أجرينا لها تكاملاً واعتبرنا E_a غير معتمــدة علــى درجة الحرارة فإننا سنحصل على معادلة ذي نفس صيغة معادلة أرينيــوس (1) . وقد وجد أن طاقات التنشيط التجريبية تقع ضمن المــدى $(O - 80)\ kcal\ mol^{-1}$ لمعظم التفاعلات الكيميائية الأساسية (الأولية) .

وكذلك لوحظ أنها تميل لأن تكون أقل بالنسبة للتفاعلات الثنائية الجزيئة مما هو لتفاعلات أحادية الجزيئة ، حيث تمتلك التفككات الأحادية الجــزيء للمركبــات ذات الروابط القوية قيم عالية جدًا من طاقات التنشيط فمثلاً وجــد أن E_a تــساوي $100\ kcal\ mol^{-1}$ للتفكك الغازي $CO_2 \rightarrow CO + O$.

أما قيم عامــل التــردد A فوجــدت أنهــا لتفــاعلات أحاديــة الجــزيء تقع بين s^{-1} $(10^{12} - 10^{15})$ ولتفاعلات ثنائية الجزيء تكون بــين $(10^{8} - 10^{12})$ $dm^2\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

كما أن إيجاد جذرين حــرين لتكــوين جــزيء متعــدد الــذرات مــستقر لا يتطلب إلى كسر روابــط لــذا يكــون لمعظــم هــذا النــوع مــن التفــاعلات (مثــل $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$ و $CH_3 + Cl \rightarrow CH_3Cl$) طاقــات تنــشيط تساوي صفر .

مثــــال (2) :

احسب طاقة التنشيط E_a لتفاعل، ثابت سرعته عند درجة حرارة الغرفة قد تضاعف عند زيادة درجة الحرارة بمقدار 10^oC . ثم كرر حساب E_a عندما ترتفع قيمة k إلى ثلاثة أمثال قيمته قبل زيادة الحرارة .

الحــــل :

نطبق معادلة (1) على حالتين حراريتين T_1 , T_2 كالآتي :

$$k_{T_1} = A\ e^{-Ea/RT_1} \quad , \quad k_{T_2} = A\ e^{-Ea/RT_2}$$

وبالقسمة ينتج لنا :

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \exp\left(\frac{E_a}{R}\ \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) = \exp\left(\frac{E_a}{R}\ \frac{\Delta T}{T_1 T_2}\right)$$

وبعد أخذ لوغاريتم الطرفين ومن ثم ترتيب المعادلة الناتجة فإننا نحصل على الصيغة التالية :

$$E_a = R\left(\frac{T_1 T_2}{\Delta T}\right) \ln\left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}\right)$$

$$= (1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})\ \frac{(298 \text{ K})(308 \text{ K})}{(10\text{K})}\ \ln(2 \text{ or } 3)$$

$E_a = 13 \text{ kcal mol}^{-1}$ (عند مضاعفة السرعة)

$E_a = 20 \text{ kcal mol}^{-1}$ (عند رفع قيمة k إلى ثلاث أمثال قبل زيادة الحرارة)

<u>مثـــال (3) :</u>

ما هي النسبة بين ثابتي السرعة عند درجة حرارة الغرفة لتفاعلين يمتلكان عاملي تردد ذي نفس القيمة وطاقتي تنشيط تختلفان بمقدار

أ) 1 kcal mol^{-1} ب) 10 kcal mol^{-1}

<u>الحـــل :</u>

للتفاعل الأول نكتب : $k_1 = A\, e^{-Ea_1/RT}$

وللتفاعل الثاني يكون : $k_2 = A\, e^{-Ea_2/RT}$

وبالقسمة نحصل على : $\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{E_{a_2} - E_{a_1}}{RT}\right)$

$$= \exp\left(\frac{(1 \text{ kcal mol}^{-1}) \text{ or } (10 \text{ kcal mol}^{-1})}{(1.987 \times 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}\right)$$

وعندئذ تكون النسبة للفرع (أ) $\frac{k_1}{k_2} = 5.4$

وللفرع (ب) $\frac{k_1}{k_2} = 2 \times 10^7$

والآن إذا كان عندنا التفاعل الأساسي الغازي التالي : $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$

فإنـــه ســـتكون هنـــاك طاقـــة تنشـــيط تصـــاحب التفاعـــل الأمـــامي (ونرمز لها $(E_a)_{-1}$) وأخرى تلازم التفاعل العكسي (ونرمز لها $(E_a)_{-1}$) .

ونجد أن ثابت الاتزان K_c يعطي كالآتي : $K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على : $\ln K_c = \ln k_1 - \ln k_{-1}$

وبأخذ المشتقة نسبة إلى درجة الحرارة ينتج لنا :

$$\frac{d\ln k_C}{dT} = \frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_{-1}}{dT} \qquad \dots (4)$$

ووفقًا لمعادلة (3) فإن :

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\ln k_1}{dT} &= \frac{(E_a)_1}{dT^2} \\ \frac{d\ln k_{-1}}{dT} &= \frac{(E_a)_{-1}}{dT^2} \end{aligned}\right\} \qquad \dots (5)$$

إن الطرف الأيسر من معادلة (3) يمكن الحصـــول عليـــه مـــن معادلـــة فانت هوف **Van't Hoff equation** .

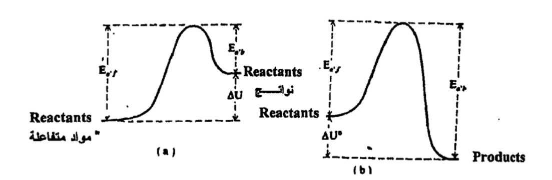
$$\frac{d\ln k_0}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{dT^2} \qquad \dots (6)$$

حيث ΔU^o تمثل التغير في الطاقة الداخلية المولارية القياسية .

وهكـــذا بعـــد الاســـتعانة بمعـــادلتي (5) , (6) يمكننـــا كتابـــة معادلة (3) بالصيغة التالية :

$$\Delta U^0 = (E_a)_1 - (E_a)_{-1} \qquad \text{(لتفاعل أساسي)} \qquad \dots (7)$$

والشكل التالي يوضح معادلة (7) لقيم موجبة وسالبة من ΔU^o .



العلاقة بين طاقتي التنشيط (نحو الامام ونحو الخلف) و ΔU_0 نواتج مواد متفاعلة

أما الآن ، لنرى إذا كان عندنا تفاعل يتضمن عدة خطوات أساسية (أولية) فكيف ستكون اعتمادية ثابت السرعة (للتفاعل الكلي) على درجة الحرارة :

إذا كانت طريقة الخطوة المحددة للسرعة ممكنة التطبيق على هذا التفاعل فإن k ستمتلك الصيغة $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ حيث k_1 , k_{-1} هما ثابتا السرعة نحو الأمام والعكسي لخطوة الاتزان التي تسبق الخطوة الثانية البطيئة المحددة للسرعة .

وعند استخدام معادلة أرهينوس سيكون لدينا :

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{(A_1 e^{-(E_{a1})RT})(A_2 e^{-(E_{a2})RT})}{A_{-1} e^{-(E_{a-1})RT})}$$

$$= \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{-[(Ea)_1 - (Ea)_2 + (Ea)_{-1}]/RT}$$

وبذلك فإن كتابة k بالصيغة $k = A e^{-Ea/RT}$ يعني أنه عندنا طاقة تنشيط Ea كلية هي: $E_a = (E_a)_1 - (E_a)_2 + (E_a)_{-1}$.

أما إذا كان عندنا تفاعل يتم بميكانيكيتين متوازيتين فإن ثابت السرعة الكلي k لا يخضع لمعادلة أرينيوس . ولنأخذ المثال التالي :

$$A \begin{cases} \xrightarrow{K_1} B \\ \xrightarrow{K_2} C \end{cases}$$

حيث أن :

$$\frac{d[A]}{dt} = - k_1 [A] - k_2 [A] = - (k_1 + k_2) [A]$$

وإذا اعتبرنا هذه التفاعلات هي تفاعلات أولية **Elementary Reactions** عندئذ يكون ثابت السرعة الإجمالي k مساويًا إلى $k_1 + k_2$.

وبما أن :

$$k_1 = A_1 e^{-(Ea)_1/RT}$$

$$k_2 = A_2 e^{-(Ea)_2/RT}$$

عندئذ يمكننا كتابة :

$$k = A_1 e^{-(Ea)1/RT} + A_2 e^{-(E)2/RT}$$

وهـــذه المعادلـــة لا تمتلـــك صـــيغة معادلـــة أرهينـــوس إلا عنـــدما تكون $(E_a)_2 = (E_a)$ ولمثل هذه التفاعلات تبين معادلة (3) .

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

وتبين إن التفاعل الذي يمتلك طاقة التنشيط العالية هو الذي تزداد ســرعته بصورة كبيرة عند ارتفاع درجة الحرارة .

والآن إذا أخذنا ثلاث مراحل حرارية عاليــة – متوســطة – ومنخفضـــة فإنه يمكننا أن نكتب لهذه التفاعلات ما يلي :

عند حرارة منخفضة	عند حرارة متوسطة	عند حرارة عالية
يكـون التفاعـل الـذي يمتلـك طاقة التنشيط المنخفضة هو السائد .	**يساهم كلا التفاعلين .**	**يكـون التفاعـل الـذي يمتلـك طاقـة التنشـيط العاليـة هـو السـائد (شـريطة أن يمتلـك عامل تردد A عالي) .**

الباب الثامن
نظريات سرع التفاعل

الباب الثامن

" نظريـــــات ســـــرع التفاعـــــل "

" Theories of Reaction Rates "

سنتطرق هنا إلى نظريتي التصادم أو المعقد المنشط من أجل حساب ثوابت سرع التفاعلات الكيميائية الأولية . وهذه المعالجة النظرية ستســاعدنا فــي فهــم العوامل التي تؤثر في الحركية الكيميائية للتفاعلات .

نظريـــــة التصادم Collision Theory :-

وفقًا لهذه النظرية يحدث التفاعل الكيميائي نتيجة لتصادم الجزيئات المتفاعلة سيمًا في الحالة الغازية مع بعضها البعض . ولنأخذ تفاعلاً أساسيًا ثنائي الجزيئة في الحالة الغازية :-

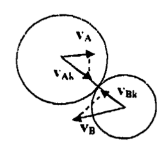
$$A + B \rightarrow \text{products} \qquad \ldots (1)$$

ولنرى كيفية الوصول إلى تعبير لثابت سرعة هذا التفاعــل وفقًــا لهــذه النظرية ندون أولاً الافتراضات التي تستعملها هذه النظرية .

أ- الجزيئات المتفاعلة تكون على هيئة كرت صلدة **Hard Spheres** .

ب- لكـــي يـــتم التفاعـــل بـــين جزيئتـــي **A , B** يجـــب أن تتصـــادم هـــاتين الجزيئتين .

ج- لا تؤدي جميع التصادمات إلى حدوث التفاعل ، ولكن فقط تلك التـــي تمتلـــك طاقة ε المقصود بهذه الطاقة هو الطاقة الحركية الانتقالية النسبية على طول الخط الواصل بـــين مراكـــز الجزيئـــات المتصـــادمة تزيـــد علـــى طاقـــة العتبة **Thershold Energy,** ε_o (أنظر الشكل التالي) يمكنها أن تؤدي إلى حدوث تفاعل وتكوين النواتج **Products** .



شكل يوضح الخط الواصل بين مركزي مركبتي سرعتي جزيئتين متصادمتين

د- يبقى قانون السرع الجزيئية لماكسويل – بولتزمان ساري المفعول خلال التفاعل حيث أن الفرضية (أ) أعلاه هي تقريب مقبول للجزيئات البسيطة ولكنها تكون غير دقيقة لجزيئات متعددة الذرات . أما الفرضية (ج) فتبدو مقبولة أيضًا لأن هناك حاجة للطاقة في تكسير الرابطة أو الروابط الكيميائية .

وبالنسبة للفرضية (د) نستطيع أن نقول وفقًا لفرضية (ج) أن الجزيئات الأسرع هي التي تتفاعل وعليه فإن جزيئات التفاعل العالية الطاقة أي الجزيئات الأسرع ، سيتم استنفادها باستمرار من المزيج الغازي وتقوم التصادمات الجزيئية بحفظ توزيع التوازن للسرع الجزيئية .

وللعديد من التفاعلات تكون طاقة العتبة (وهي تقريبًا تساوي طاقة التنشيط العملية) أكبر بعدد من المرات من معدل الطاقة الانتقالية الجزيئية $\frac{3}{2}\,kT$ (حيث k هو ثابت بولتزمان) .

وبالتالي فإن جزءًا صغيرًا جدًا من التصادمات سيؤدي إلى حدوث تفاعل وطالما أن معدل سرعة التصادمات هو عادة أكبر بكثير من معدل سرعة استنفاذ جزيئات التفاعل العالية الطاقة ، لذا فإن إعادة توزيع الطاقة بواسطة التصادمات سيساعد على حفظ توزيع ماكسويل – بولتزمان للسرع خلال التفاعل . ولغرض تقدير سرعة التفاعل (1) ينبغي أولاً حساب معدل سرعة التصادمات التي لها تكون ε أكبر من ε_0 .

وقد سبق التعرف على Z_{AB} عـدد التصـادمات الكليـة بوحـدة الـزمن بوحدة الحجم .

أما سرعة التفاعل بوحدة الحجم (أي r) فهي تساوي Z_{AB} مضروبًا بكسر التصادمات Ø المسبب للتفاعل (أي التي لها $\varepsilon \geq \varepsilon_0$) . وبذا مـن الضـروري حساب كسر التصادمات Ø التي تمتلك طاقة كافية لإعادة الترتيب الضروري فـي تكوين جزيئات الناتج .

ولأجل تبسيط هذه الحسابات نأخذ التصادم الراسي **Head-On Collision** (أنظر الشكل السابق) حيث توجـد مركبتـا سـرعة : مركبـة واحـدة لكـل جزيئة على طـول الخـط الواصـل بـين مركـزي الجـزيئتين المتصـادمتين وبذا نتوقـع أن تكـون Ø إلـى كسـر الجزيئـات فـي نظـام غـازي ثنـائي الأبعاد **Two-Dimensional Gas** طاقتها الانتقالية ε حيث هنا ستكون ε .

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y = ½\, v_x^2 + ½\, mv_x^2 = ½\, mv^2$$

لقدنا بينا أن كسر الجزيئات لنظام غازي ثلاثي الأبعاد . وبطريقة مشـابهة نكتب كسر الجزيئات dN / N (لنظام غازي ثنائي الأبعـاد) ذي سـرع تقـع بين v , $v + dv$ كالتالي :

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{kT} \right) e^{-mv2/2kT}\, vdv \qquad \ldots (2)$$

ويمكن التعبير عن معادلة (2) بدلالة الطاقة حيث : $\varepsilon = ½\, mv^2$, $d\varepsilon = mvdv$ وعندئذ نكتب معادلة (2) بالصيغة الطاقية التالية :

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{1}{kT} \right) e^{-\varepsilon/kT}\, d\varepsilon \qquad \ldots (3)$$

هـذه المعادلـة تعبـر عـن كسـر الجزيئـات ذات طاقـة بـين ε , $\varepsilon + d\varepsilon$ وعند إجراء تكامـل لهـا بـين ε_0 إلـى ∞ سنحصـل علـى كسـر

الجزيئات ذي الطاقة الانتقالية التي تزيد على طاقة العتبة ε_0 أي أن هذا الكسر $\frac{\Delta N}{N}$ يعطي كما يلي :

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{kT} \int_{\varepsilon 0}^{\infty} e^{-\varepsilon / kT} d\varepsilon = e^{-\varepsilon 0 / kT} \qquad \dots (4)$$

أي أن :

$$Ø = e^{-\varepsilon 0 / kT} \qquad \dots (5)$$

وبدلالة طاقة العتبة المولارية E_0 (حيث E_0 تساوي ε_0 مضروبة بعدد أفوجادروا) نكتب معادلة (5) بالشكل التالي :

$$Ø = e^{-Eo / RT} \qquad \dots (6)$$

(حيث ثابت الغاز R يساوي بولتزمان مضروبًا بعدد أفوجادرو) .

وعندئذ فإن عدد جزيئات A المتفاعلة بوحدة الحجم بوحدة الزمن في معادلة التفاعل (1) تساوي $Z_{AB}\, e^{-Eo / RT}$. أما سرعة التفاعل بوحدة الحجم (r) فتتحدد بدلالة مولات A . وهكذا تكون r كالآتي :

$$r = \frac{Z_{AB}\, e^{-E_0 / RT}}{N_0} \qquad \dots (7)$$

(حيث N_0 هنا تمثل عدد أفوجادرو) . وبما أن r لتفاعل ثنائي الجزيئة (1) هو :

$$r = k_2 [A] [B] \qquad \dots (8)$$

حيث k_2 هو ثابت سرعة التفاعل .

وبتوحيد معادلتي (7) , (8) نحصل على :

$$k_2 = \frac{Z_{AB}\, e^{-E_0 / RT}}{N_0 [A][B]} \qquad \dots (9)$$

إن Z_{AB} سبق عرضها وهي :

$$Z_{AB} = \pi_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2 [(\bar{c}_A)^2 + (\bar{c}_B)^2]^{1/2} [N_A^* N_B^*] \qquad \dots (10)$$

حيث أن :

$$\left.\begin{aligned}\bar{c}_A &= \left[\frac{8RT}{\pi M_A}\right]^{1/2} \\ \bar{c}_B &= \left[\frac{8RT}{\pi M_B}\right]^{1/2}\end{aligned}\right\} \qquad \ldots (11)$$

$$N_A^* = \frac{\text{عدد الجزيئات } N_A \text{ للغاز } A}{(\text{الحجم } V)} = N_0 \frac{\text{عدد الجزيئات} N_A \text{ للغاز } A}{(\text{الحجم } V)} = N_0[A]$$

$$N_B^* = \frac{N_B}{V} = N_0 \frac{N_B}{V} = N_0[B]$$

وباستخدام هذه العلاقات يمكن إعادة كتابة المعادلة الخاصة بـ Z_AB بالشكل التالي:

$$Z_{AB} = \pi\sigma^2_{AB} \left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} N^2_0 [A][B] \quad \ldots (12)$$

وعند تعويض معادلة (12) في معادلة (11) نحصل على :

$$k_2 = N_0 \pi\sigma_{AB}^2 \left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} e^{-Eo/RT} \quad \ldots (13)$$

هذه المعادلة للحالة $A \neq B$. وفي حالة التفاعل ثنائي الجزيء من النــوع $2A \rightarrow$ products فإن ثابت السرعة k_2 يعطي كالآتي :

$$k_2 = \frac{Z_{AA}\, e^{-EO/RT}}{No\,[A]^2} \quad \ldots (14)$$

حيث Z_{AA} وهي :

$$Z_{AA} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi\sigma^2 c' (N^*)^2$$

وتكون معادلة (14) :

$$k_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} N_0 \pi\sigma^2 \left(\frac{8RT}{\pi_A}\right)^{1/2} e^{-Eo/RT} \quad \ldots (15)$$

إن كلتا المعادلتين (13) , (15) يمتلكان الصيغة التالية :

$$\ln k_2 = \text{constant} + \tfrac{1}{2} \ln T - \frac{E_0}{RT} \qquad \dots (16)$$

وإذا أجرينا تفاضلاً لهذه المعادلة نسبة إلى T فسنحصل على :

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_0}{RT^2} \qquad \dots (17)$$

وعند تعويض هذه المعادلة في التعريف العام لطاقة التنشيط E_a ينتج الآتي :

$$E_a \equiv RT^2 \frac{d \ln k_2}{dT}$$

$$= RT^2 \left(\frac{1}{2T} + \frac{E_0}{RT^2} \right) = E_0 + \tfrac{1}{2} RT \qquad \dots (18)$$

وبما أن الحد ½ RT صغيرًا لذا فإن طاقة التعبئة Ea هي تقريبًا مساوية لطاقة التنشيط E_a . وعند تعويض معادلة (18) في معادلة (13) ينتج :

$$k_2 = N_0 \pi \sigma^2_{AB} \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} e^{1/2} e^{-E/RT} \qquad \dots (19)$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع معادلة أرهينوس يتضح أن عامل التردد A يساوي :

$$A = N \pi \sigma^2_{AB} \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} e^{1/2} \qquad \dots (20)$$

إن نظرية التصادم هذه لا تعطينا وسيلة لحساب طاقة العتبة E_0 ولكنها تعطينا فقط عامل التردد A .

<u>مثال (1) :</u>

إن القيم العملية لطاقة التنشيط وعامل التردد لمدى حراري 2400 – 3000 K للتفاعل الأساسي الثنائي الجزيء $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$ هي $3.5 \times 10^9\ dm^3\ s^{-1}\ mol^{-1}$, $51.0\ kcal\ mol^{-1}$ على التوالي . وإذا كان

قطري O_2 , CO هما 3.70 A°, 3.6 A° على التوالي فاحسب عامل التردد وفقًا لنظرية التصادم وقارنها مع النتيجة العملية .

<u>الحـــل :</u>

تعطي معادلة (20) عند متوسط درجة الحرارة 2700 K .

$$A = (6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1}) (3.14) (3.65 \times 10^{-8}\ cm)^2$$

$$\left[\frac{8(8.3\times10^7\ erg mol^{-1} K^{-1})(2700K)}{3.14} \left(\frac{1}{28 g mol^{-1}} + \frac{1}{32 g mol^{-1}} \right) \right]^{1/2} (2.72)^{1/2}$$

ومنها نحصل على :

$$A = 8.1 \times 10^{14}\ cm^3\ s^{-1}\ mol^{-1}$$
$$= 8.1 \times 10^{11}\ dm^3\ s^{-1}\ mol^{-1}$$

ويتضح من هذه النتيجة أن القيمة المحسوبة وفقًا لنظرية التصادم أكبر بـ 230 مرة من القيمة العملية . وطالما أن القيمة العملية بصورة عامة هي المضبوطة لذا فإن التباين الكبير بين القيمتين النظرية والعملية لا يمكن أن يرجع لوجود خطأ عملي . وقد وجد لمعظم التفاعلات أن قيمة A المحسوبة هي أكبر بكثير من القيم العملية .

لذا وجب إجراء تصحيح لهذا التباين وفعلاً قد أدخل في حينها العامل P في الجهة اليمنى للمعادلات (14) , (20) , (9) ويسمى العامل P بالعامل الفراغي Steric Factor (ويسمى أيضًا بعامل الاحتمالية Probability Factor) أما الحجة النظرية لذلك فهي أن الجزيئات المتصادمة يجب أن تكون في وضعية مناسبة للتصادم المؤدي للتفاعل .

وأن P (التي تقع بين صفر وواحد) تمثل كسر التصادمات الذي فيه تمتلك الجزيئات الوضعية الصحيحة . فمثلاً للتفاعل $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$. نتوقع حدثه عندما تكون النهاية الكربونية في CO هي المرتطمة في O_2 ولا نتوقع حدوث التفاعل إذا كانت النهاية الأوكسجينية في CO هي المصطدمة بـ O_2 .

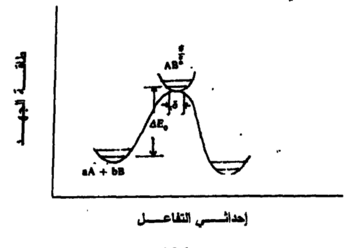
إن نظرية التصادم لن تقدم لنا طريقة لحساب P نظريًا، ولكن بـدلاً مـن ذلكـ فإنه يمكن إيجاد P من النسبة بين قيمة A العملية إلى قيمته النظرية . وهكذا فبالنسبة للتفاعل $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$ تكون $P = 1 / 230 = 0.0043$ ومـن هذه الطريقة يتضح أن P ما هو إلا عامل تلاعب يقرب النظرية لتكون في توافـق مع القيم العملية .

إن فكرة حاجة الوضعية الصحيحة للجزيئـات المتصـادمة هـي فكـرة مشروعة، ولكن بنفس الوقت يتضمن العامل P أيضًا مساهمات أخرى ناشئة مـن الحركات الدورانية والاهتزازية في الجزيئات . كما إن قيم P المألوفة تقع ضـمن المدى من واحد إلى 10^{-K}، وتميل لتكون أصغر لتفاعلات تتضمن جزيئات أكبر .

نظريـــة المعقـــد المنشـــط :-

Activated Complex Theory (ACT) :-

وتدعي أيضًا بنظرية السرعة المطلقة **Absolute Rate Theory (ART** وهي تعالج سلوك المواد المتفاعلة والمعقد المنشط بدلالة منحني طاقة جهد التفاعل وهو المنحني الناتج من رسم طاقة الجهد أي الطاقة الكامنة ، كدالة لمسـافة علـى طول مسار التفاعل هذه المسافة تدعي إحداثي التفاعـل **reaction coordinate)** والشكل التالي هو منحني طاقة جهد التفاعل :



$$aA + bB \rightleftharpoons AB^{\bullet} \rightleftharpoons \text{products} \qquad \dots (21)$$

حيث $AB^{\bullet}$ هو المعقد المنشط وهو تركيب من الذرات مشابهة لجزيئة اعتيادية ما عدا أنه لا يمتلك حالة توازن مستقرة لأنه يقع في المرتفع العالي من منحني الجهد وما تهتم به هذه النظرية هو دراسة سرعة تكون المعقد المنشط وسرعة تفاعله لتكوين النواتج . وما نحتاج لذلك هو إيجاد تركيز المعقد المنشط ومعدل التردد الذي به ينتقل المعقد المنشط إلى جهة نواتج التفاعل .

ولأجل حساب تركيز المعقد المنشط نفترض وجود توازن بين المعقد المنشط والمواد المتفاعلة وبذلك نكتب :

$$K^{\bullet}_{eq} = \frac{[AB^{\bullet}]}{[A]^{a}[B]^{b}}$$

أو :

$$[BA^{\bullet}] = K^{\bullet}_{eq}[A]^{a}[B]^{b} \qquad \dots (22)$$

إن الحالة الانتقالية وهي الحالة التي عندها قد كونت المواد المتفاعلة معقدًا منشطًا تناظر مسافة صغيرة (δ) على طول إحداثي التفاعل x_r وعندئذ فإن معدل السرعة V عبر الحالة الانتقالية على طول إحداثي التفاعل هو :

$$\overline{V} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-m_c^2 x_r^2/2kT}\, x_r\, dx_r}{\int_0^{\infty} e^{-m_c^2 x_r^2/2kT}\, dx_r} \qquad \dots (23)$$

حيث m_c هي كتلة المعقد المنشط و k هو ثابت بولتزمان . وعند حساب هذا التكامل لقيم x_r الموجبة فإننا سنحصل على :

$$V = \left[\frac{2kT}{\pi\, m_c}\right]^{1/2} \qquad \dots (24)$$

أما معدل الزمن اللازم لقطع مسافة δ على طول إحداثي التفاعل x_r هو :

$$\frac{\delta}{\bar{V}} = \delta \left[\frac{\pi\, m_c}{2kT} \right]^{1/2} \qquad \dots (25)$$

عند الاتزان سيكون نصف المعقدات المنشطة قادمة مـــن نـــواتج التفاعـــل والنصف الآخر قادمة من المواد المتفاعلة حيث التفاعلات نحو الأمام ونحو الخلف تكون متساوية وعند الاتزان .

إن سرعة التفاعل بوحدة الحجم (r) تعطي بدلالة عدد المعقدات المنـــشطة المنتقلة نحو اليمين بوحدة الزمن بوحدة الحجم ، أي أن :

$$r = \frac{[AB^{\bullet}]/2}{[\delta/\bar{V}]}$$

$$= \frac{[AB^{\bullet}]}{\delta} \left[\frac{kT}{2\pi\, m_c} \right]^{1/2} \qquad \dots (26)$$

وعند التعويض عن$[AB^{\bullet}]$ من معادلة (22) في معادلة (26) ينتج لنا :

$$r = \left[\frac{K^{\bullet}_{eq}}{\delta} \right] \left[\frac{kT}{2\pi\, m_c} \right]^{1/2} [A]^a [B]^b \qquad \dots (27)$$

وبما أن سرعة التفاعل بوحدة الحجم للتفاعل الثنائي الجزيئة (21) هو :

$$r = k_2 [A]^a [B]^b \qquad \dots (28)$$

(حيث k_2 ثابت سرعة التفاعل الثنائي الجزيئة) .

وبربط معادلتي (27) , (28) نحصل على :

$$k_2 = \left[\frac{K^{\bullet}_{eq}}{\delta} \right] \left[\frac{kT}{2\pi\, m_c} \right]^{1/2} \qquad \dots (29)$$

والآن إذا عبرنا عن $K^{\bullet}_{eq}$ بدلالة دوال التجزئـــة **Partition Functions** فسوف نحصل على معادلة يتميز حلها بالوضوح . وإن هذا التعبير يعطي أدناه :

$$K^{\ddagger} = \frac{K_{\ddagger}}{(Z_A^o)^a (Z_B^o)^b} e^{-\Delta eo / RT} \quad \dots (30)$$

حيــث أن $Z_{\ddagger}^o$, Z_A^o , Z_B^o هــي دوال التجزئــة للمعقــد المنشــط وللمادتين المتفاعلتين B,A علــى التــوالي . أمــا ΔE_0 فهــي الفــرق الطــاقي بين طاقة المعقد المنشط فــي أقــل حالــة طاقيــة وطاقــات المــواد المتفاعلــة في أقــل حالتهــا الطاقيــة كمــا هــو مبــين فــي الشــكل الســابق ، أمــا إذا أردت معرفة كيفية الوصول إلى علاقة K_{eq} بدوال التجزئة .

وإذا كانت جزيئة المعقد المنشط تتكون من N من الذرات فإن هذه الجزيئة ستمتلك 3N من درجات الحرية، ثلاث درجات منها تكون انتقالية وثلاث أخــرى دورانية في حالة الجزيئة غير الخطية أو اثنــين دورانيــة فــي حالــة الجزيئــة الخطية , 6 - 3N من درجات الحرية الاهتزازية :

ونفترض نظرية المعقد المنشط بأن المعقد المنشط سيتفكك ليعطي نــواتج التفاعل عندما تصبح إحدى درجات الحرية الاهتزازية انتقالية في اتجاه واحد . وإن دالة التجزئة لهذه الدرجة الخاصة من الحرية نكتب كالآتي :

$$Z_{rc}^{\ddagger} = (2\pi m\, kT)^{1/2} \left(\frac{\delta}{h}\right) \quad \dots (31)$$

حيث h هو ثابت بلانك ، أما دالة التجزئة الكلية Z^* للمعقد المنشط فهي :

$$Z_{\ddagger} = Z_{\ddagger}^{0} (2\pi m\, kT)^{1/2} \frac{\delta}{h} \quad \dots (32)$$

حيث Z_*^o هي دالــة التجزئــة التــي تشــمل جميــع درجــات الحريــة الأخرى ما عدا الحركة على طول إحــداثي التفاعــل ويمكــن الحصــول عليهــا إذا كان تركيب المعقد المنشط معروفاً وتعطي Z_*^o كالآتي :

$$Z_{\ddagger}^{0} = Z_{tr}^{\ddagger}\; Z_{rot}^{\ddagger}\; Z_{vib}^{\ddagger}\; Z_{el}^{\ddagger}$$

حيث $Z^{\bullet}_{tr}$ $Z^{\bullet}_{el}$ $Z^{\bullet}_{rot}$ $Z^{\bullet}_{vib}$ هي دوال التجزئة لدرجات الحرية الانتقالية والالكترونية والدورانية ولاهتزازية للمعقد المنشط على التوالي . وإن كل منها تعطي كالآتي :

$$Z^{\bullet}_{tr} = \left(\frac{2\pi m_c kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$Z^{\bullet}_{rot} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_a I_b I_c)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3}$$ (للمعقد المنشط غير الخطي)

$$Z^{\bullet}_{rot} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^3}$$ (للمعقد المنشط الخطي)

حيث σ هو عدد التماثل **Symmetry Number** وهو يساوي عدد المرات التي تعيد الجزيئة إلى وضعها الأصلي بعد تعريضها لتدوير 360° حيث لجزيئة خطية تكون $\sigma = 2$ إذا كان فيه مركز تماثل (مثل **OCO , HCCH**) وإن $\sigma = 1$ إذا لم يكن موجودًا مركز تماثل في الجزيئة (مثل **HCCF , OCS**) وإن **I** هو عزم القصور الذاتي **Moment of Inertia** .

$$Z^{\bullet}_{vib} = \prod_{i=1}^{3N-5} \frac{1}{1 - e^{-h\nu i/kT}}$$ (للمعقد المنشط الخطي)

$$Z^{\bullet}_{vib} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{[illegible]}}$$ (للمعقد المنشط غير الخطي)

$$Z^{\bullet}_{el} = g$$

حيث **g** هو احتمالية أو قابلية الانحلال **Degeneracy** للحالة الالكترونية الأساسية **Ground Electronic State** , وهي تساوي واحدًا للجزيئات المستقرة **Stable Molecules** . أما بالنسبة للأنواع التي تحمل الكترونات منفردة (مثل NO_2 أو جذر CH_3) فإن **g** تساوي **2** بسبب قابلية الانحلال البرمي والآن نعيد كتابة معادلة (30) كالآتي :

$$K^{\ddagger}_{eq} = (2\pi m_c kT)^{1/2} \left(\frac{\delta}{h}\right) \frac{Z^0_{\ddagger}}{(Z^0_A)^a (Z^0_B)^b} e^{-\Delta Eo/RT}$$

$$K^{\ddagger}_{eq} = (2\pi m_c kT)^{1/2} \left(\frac{\delta}{h}\right) K^{\ddagger}_c \qquad \dots (33)$$

(حيث رمزنا $K^{\ddagger}_c$ للتعبير عن $\frac{Z^0_{\ddagger}}{(Z^0_A)^a (Z^0_B)^b} e^{-\Delta Eo/RT}$ وهو يمثل ثابت الاتزان بدلالة التركيز ولكنه يهمل مساهمة Z^*_{rc} وعند التعويض عن K^*_{eq} من معادلة (33) في معادلة (29) ينتج لنا :

$$k_2 = \frac{(2\pi m_c kT)^{1/2} \left(\frac{\delta}{h}\right) K^{\ddagger}_c}{\delta} \left[\frac{kT}{2\pi m_c}\right]^{1/2}$$

$$= \frac{kT}{h} K^{\ddagger}_c = \frac{kT}{h} \frac{Z^0_{\ddagger}}{(Z^0_A)^a (Z^0_B)^b} e^{-\Delta Eo/RT} \qquad \dots (34)$$

إن هذا التعبير لـ k_c يجب أن يضرب بالعامل K ويسمى بمعامل النفاذية Transmission Coefficient الذي يمثل احتمالية تفكك المعقد المنشط لتكوين نواتج التفاعل بدلاً من رجوعه لتكوين المواد المتفاعلة وإن قيم K تقع ضمن المدى من صفر إلى واحد . وهكذا نكتب معادلة (34) كالآتي :

$$k_2 = K \frac{kT}{h} \frac{Z^0_{\ddagger}}{(Z^0_A)^a (Z^0_B)^b} e^{-} e^{-\Delta Eo/RT} \qquad \dots (35)$$

هذا هو التعبير النظري المعطي بواسطة نظرية المعقد المنشط لثابت سرعة تفاعل ثنائي الجزيئة ونظرًا لعدم وجود طريقة بسيطة لحساب K وأيضًا بسبب كون قيم K لمعظم التفاعلات تقع بالقرب من واحد لذا نلاحظ إهماله في الكثير من المراجع . كما إن المعادلة (35) يمكن كتابتها بالشكل التالي:

$$\ln k_2 = \text{ثابت} + m / n\, T - \frac{\Delta E_0}{RT} \qquad \dots (36)$$

حيث m هي كمية ثابتة وهي تأخذ القيم من 0.5 – بالنسبة لتفاعل ثنائي الجزئي بين ذرة وجزيئة ولكنها تأخذ القيم من 2 – إلى 0.5 بالنسبة لتفاعل ثنائي الجزئي بين جزيئتين . وإذا أجرينا تفاضلا لمعادلة (36) نسبة إلى درجة الحرارة المطلقة T ينتج لنا :

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{\Delta E_0}{RT^2} \qquad \dots (37)$$

وعند تعويض هذه المعادلة في التعريف العام لطاقة التنشيط E_a سينتج لنا :

$$E_a \equiv RT^2\, d/n\, k_2$$

$$= RT^2 \left(\frac{m}{T} + \frac{\Delta E_0}{RT^2} \right) = \Delta E_0 + m\,RT \qquad \dots (38)$$

وبما أن mRT صغيرًا لذا يمكن اعتبار $E_a \approx \Delta E_0$ وتصبح المعادلة (34) كالآتي :

$$k_2 = \frac{kT}{h} \frac{Z_{\ddagger}^0}{(Z_A^0)^a (Z_B^0)^b} e^{-E_a/RT} \qquad \dots (39)$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع معادلة أرهينوس نري أن عامل التردد A يساوي :

$$A = \frac{kT}{h} \frac{Z_{\ddagger}^0}{(Z_A^0)^a (Z_B^0)^b} \qquad \dots (40)$$

أما عند عدم إهمال m RT في معادلة (38) عندئذ تصبح معادلة (34) بالشكل التالي :

$$k_2 = \frac{kT}{h} \frac{Z_{\ddagger}^0}{(Z_A^0)^a (Z_B^0)^b} e^m e^{-E_0/RT} \qquad \dots (41)$$

وعندئذ سيكون عامل التردد A :

$$A = \frac{kT}{h} \frac{Z^0_{\ddagger}}{(Z^0_A)^a (Z^0_B)^b} e^m \qquad \ldots (42)$$

<u>مثـــال (2) :</u>

للتفاعـــل : $\Delta E_0 = 0$ $\quad 2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$

تم اقتراح

```
Cl - Cl
 /     \
O  -  O
```

على أساس أنه المعقد المنشط .

والآن من المعلومات المعطاة أدناه أوجـد ثابـت سـرعة التفاعـل عنـد درجة حرارة 25^oC :

الجزيئة	g	σ	عزم القصور الذاتي	الاهتزازات $v\ (s^{-1})$
ClO	2	1	4.3×10^{-46} kg m^2	2.40×10^{13}
$(ClO)^{\ddagger}_2$	1	2	2.2×10^{-135} (kgm^2)^3	4.5×10^{13} , 2.1×10^{13} 2.4×10^{13} , 1.8×10^{13} 6.0×10^{12}

<u>الحـــل :</u>

إن المعقد المنشط المتكون من أربع ذرات ينبغي أن يمتلك $6 = 6 - (4) 3$ من درجات الحرية الاهتزازية وإن إحدى هذه الدرجات الاهتزازية الستة قد تحولت إلى انتقالية لذا فقد دون في الجدول أعلاه خمسة اهتزازات فقط . والآن نجـد أولاً دوال التجزئة للجزيئات المتفاعلة ClO وكما يلي :

$$Z_{tr} = \left[\frac{2\pi mk}{h^2} \right]^{3/2}$$

حيث أن :

$$m\,(ClO) = \frac{(35+16)\times10^{-3}}{6.02\times10^{23}} = 0.0084 \times 10^{-32}\ kg\ mol^{-1}$$

$$Z_{tr} = \left[\frac{(2\pi)(0.0084\times10^{-23}\ kg mol^{-1})(1.38\times10^{-23}\ JK^{-1})(298K)}{(6.63\times10^{-34}\ JS mol^{-1})^2} \right]^{3/2}$$

$$= 3.53 \times 10^{32} \left[\frac{\text{kg mol}^{-1}\ \text{kg m}^2\text{s}^{-2}\ \text{mol}^{-1}}{\text{kg}^2\ \text{m}^4\ \text{s}^{-4}\ \text{s}^2\text{mol}^{-2}} \right]^{3/2} = 3.53 \times 10^{32}\ \text{m}^{-3}$$

$$Z_{rot} = \frac{8\pi^2\ \text{I}\text{kT}}{\sigma \text{h}^2}$$

$$= \frac{8\pi^2\ (4.3\times10^{-46}\ \text{kg mol}^{-1})(1.38\times10^{-23}\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(298\text{K})}{(1)(6.63\times10^{-34}\ \text{JS mol}^{-1})}$$

$$= 3.20 \times 10^2$$ (جزيئة خطية)

$$Z_{vib} = \left[1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{kT} \right) \right]^{-1}$$

$$= \left[1 - \exp\left(\frac{-(6.63\times10^{-34})(3.4\times10^{13})}{(1.38\times10^{-23}(298)} \right) \right]^{-1} = (1 - e^{5.48})^{-1} = 1.00$$

$$Z_{el} = g = 2$$

وهكذا فإن دالة التجزئة الكلية للمادة المتفاعلة (ClO) هي :

$$(Z^0_{ClO}) = [(3.53 \times 10^{32}\text{m}^{-3})(3.2 \times 10^2)(1.00)(2)]^2 = 5.1 \times 10^{70}\ \text{m}^{-6}$$

ونجد ثانيا دوال التجزئة للمعقد المنشط $(ClO)^*_2$ وكما يلي :

$$Z^*_{tr} = \left[\frac{2\pi \text{mkT}}{\text{h}^2} \right]^{3/2}$$

وهنا تكون :

$$m_{(ClO)2} = \frac{(51\times2)\times10^{-3}}{6.02\times10^{23}} = 0.017 \times 10^{-23}\ \text{kg mol}^{-1}$$

$$Z^*_{tr} = \left[\frac{2\pi\ (0.017\times10^{-23}\ \text{kg mol}^{-1})(1.38\times10^{-23}\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(298\text{K})}{(6.63\times10^{-34}\ \text{Js mol}^{-1})^2} \right]^{3/2}$$

$$= 9.93 \times 10^{32}\ \text{m}^{-3}$$

$$Z^*_{rot} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_a I_b I_c)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3}$$

$$= \frac{8\pi^2 (8\pi^3 \times 4.3\times10^{-135})^{1/2} (1.38\times10^{-23}\times298)^{3/2}}{(2)(6.63\times10^{-34})^3} = 2.63\times10^4$$

$$Z^{\ddagger}_{vib} = \prod_{i=1}^{5} (1 - e^{-hv_i/kT})^{-1}$$

والآن نوجد قيمة الحد بين القوسين (ولتكن A_i) لكل تردد v_i وكما يلي :

$$A_1 = (1 - \exp[-hv_1/kT])^{-1}$$

$$= \left(1-\exp\left[\frac{-(6.63\times10^{-34})(4.50\times10^{13})}{(1.38\times10^{-23}\times2.98)}\right]\right)^{-1} = 1.00$$

A_2 = $= 1.04$

A_3 = $= 1.02$

A_4 = $= 1.06$

A_5 = $= 1.61$

وعندئذ :

$$Z^{\ddagger}_{vib} = (1.0)(1.04)(1.02)(1.06)(1.61) = 1.81$$

$$Z^{\ddagger}_{el} = g = 1$$

وهكذا فإن دالة التجزئة الكلية للمعقد المنشط هي :

$$Z^0_{\ddagger[(ClO)_2]} = (9.93\times10^{32})(2.63\times10^4)(1.81)(1) = 4.74\times10^{73}\times10^{37}m^{-3}$$

والآن نستخدم معادلة (34)

$$k_2 = \frac{kT}{h}\frac{Z^0_{\ddagger[(ClO_2)]}}{(Z^0_{ClO})^2} e^{-\Delta Eo/RT}$$

$$= \frac{(1.38\times10^{-23}\,JK^{-1}\,mol^{-1})(298K)}{(6.63\times10^{-34}\,Js\,mol^{-1})}\ \frac{4.74\times10^{73}\,m^{-3}}{5.10\times10^{70}\,m^{-6}}\ e^{-O/RT}$$

$$= 5.76\times10^{-21}m^3s^{-1}mlc^{-1} = 3.47\times10^3m^3s^{-1}\,mol^{-1} = 3.47\times10^6dm^3s^{-1}mol^{-1}$$

العلاقـــــة بين نظريتي المعقـد المنشط والتصـــادم :

لنأخذ نفس التفاعل (ثنائي الجزيئة) السابق :

$$A + B \rightarrow products$$

ولنهمل التركيب الداخلي للجزيئات المتصادمة وسنتعامل معها على أساس إنها كرات صلدة ذات أصناف أقطار r_A , r_B .

وعندئذ فإن دوال التجزئة للمواد المتفاعلة هي : $Z^{o}_{A} = Z_{tr,A}$, $Z^{o}_{B} = Z_{tr,B}$

حيث أن :

$$Z_{tr,A} = \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad , Z_{tr,B} = \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{3/2} \qquad \dots (43)$$

إن الاختيار المناسب للحالة الانتقالية **Transition State** هو أن تكوين الكرتين الصلدتين متماستان . وكما سبق بأن الجزيئة العادية الثنائية الذرة تمتلك على درجة واحدة من الحرية الاهتزازية . لذا فإن المعقد المنشط الثنائي الذرة لا يمتلك درجة الحرية الاهتزازية هذه لأنها تحولت إلى انتقالية على طول إحداثي التفاعل .

نبتعد هاتان الكرتان بالمسافة $r_A + r_B$ في الحالة الانتقالية وإن عزم القصور الذاتي I يساوي :

$$I = \mu (r_A + r_B)^2 \qquad \dots (44)$$

حيث μ هي الكتلة المصححة **reduced mass** $\left(\mu \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)$

والآن نكتب دوال التجزئة للمعقد المنشط كما يلي :

$$Z^{0}_{\ddagger} = Z^{\ddagger}_{tr} \quad Z^{\ddagger}_{rot} \qquad \dots (45)$$

حيث أن :

$$Z^{\ddagger}_{tr} = \left(\frac{2\pi (m_A + m_B) kT}{h^2} \right)^{3/2} \qquad \dots (46) \dots$$

$$Z^{\ddagger}_{rot} = \frac{8\pi^2 \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) (r_A + r_B)^2 kT}{h^2} \qquad \dots (47)$$

وعند تعويض معادلتي (43) , (45) في معادلة نظرية المعقد المنشط (165) فإننا سنحصل على معادلة مشابهة لمعادلة نظرية التصادم . وهكذا فإن نظرية المعقد المنشط تختزل لتصبح مماثلة لنظرية التصادم عندما نهمل تركيب الجزيئات .

الصياغة الثرموديناميكية لنظرية المعقد المنشط :

إن صياغة نظرية المعقد المنشط غالبا ما يعبر عنها بدلالة دوال ثرموديناميكية بدلاً من دوال التجزئة ولنأخذ التفاعل الثنائي الجزيئة مرة أخرى التالي :

$$A + B \rightleftharpoons (AB^{\ddagger}) \rightarrow \text{products}$$

والآن بما أن :

$$\Delta G^{0}_{c} = -RT \ln K^{0}_{c} = -RT \ln [K_{c} \,|\, (c^{0})^{\Delta|v|}] \qquad \dots (48)$$

حيث للعملية $A + B + \dots = (AB^{*})$ تكون $\Delta |v| = 1 - n$ وإن n هي جزيئية التفاعل وعندئذ نكتب :

$$\Delta G^{0}_{\ddagger} = -RT \ln [K^{\ddagger}_{c} (c^{0})^{n-1}] \qquad \dots (49)$$

وباستخدام هذه المعادلة يمكننا كتابة معادلة (34) بالشكل التالي :

$$k_{2} = \frac{KT}{h} (c^{0})^{1-n} e^{-\Delta G^{0}_{\ddagger}/RT} \qquad \dots (50)$$

وبما أن :

$$\Delta G^{0}_{\ddagger} = \Delta H^{0}_{\ddagger} - T\Delta S^{0}_{\ddagger}$$

عندئذ تصبح معادلة (50) كالآتي :

$$k_{2} = \frac{KT}{h} (c^{0})^{1-n} e^{-\Delta S^{0}_{\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{0}_{\ddagger}/RT} \qquad \dots (51)$$

إن الكميات $\Delta G^{0}_{\ddagger}$, $\Delta H^{0}_{\ddagger}$, $\Delta S^{0}_{\ddagger}$ هي التغير في طاقة جبس الحرة والإنثالبي والانتروبي للتنشيط عند درجة حرارة T عندما يكون مول

واحد من AB^* موجود في حالته القياسية قد تكـون مـن مـواد نقيـة منفصـلة في حالاتها القياسية .

والآن إذا أخذنا لوغاريتم طرفي معادلة (48) ثم أجرينا تفاضلاً نسبة إلى درجة الحرارة T فإننا سنحصل على الصيغة التالية :

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^{\bullet}}{dT} \quad \ldots (52)$$

وبما أن ثابت التوازن $K_c^{\bullet}$ هو بدلالة التراكيز عندئذ ووفقًا لمعادلة فانـت هوف **Van't Hoff Equation** .

$$\frac{d \ln K_c^{\bullet}}{dT} = \frac{\Delta U_{\bullet}^{0}}{RT^2}$$

نكتب معادلة (52) كمـا يلـي :

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{RT + \Delta U_{\bullet}^{0}}{RT^2} \quad \ldots (53)$$

وبمقارنة معادلـة (53) هـذه مـع معادلـة التعريـف العـام لطاقـة التنشيط $\frac{d \ln k_2}{dT} \equiv \frac{E_a}{RT^2}$ يتبين لنا أن :

$$E_a = RT + \Delta U_{\bullet}^{0} \quad \ldots (54)$$

وبما أن :

$$\Delta U_{\bullet}^{0} = \Delta H_{\bullet}^{0} - \Delta (PV)_{\bullet}$$

إن الحد $\Delta (PV)_{\bullet}$ صغير جدًا في الأنظمة الصلبة والسوائل عند ضغوط عادية وبالإمكان إهمال هذا الحد سيكون :

$$E_a \approx RT + \Delta H_{\bullet}^{0} \quad \ldots (55)$$

أما للتفاعلات الغازية المثالية فإن :

$$\Delta U^{0}_{\ddagger} = \Delta H^{0}_{\ddagger} - (1 - n) RT \qquad ... (56)$$

ففي تفاعلات أحادية الجزيء فإن (1 – n) تساوي صفرًا وتصبح معادلة (54) أو معادلة (55) قابلة للاستخدام . أما بالنسبة لتفاعلات ثنائية الجزيئة فإن (1 – n) تساوي1 – وبذا ستصبح معادلة (56) :

$$\Delta U^{0}_{\ddagger} = \Delta H^{0}_{\ddagger} + RT \qquad ... (57)$$

وعند تعويض معادلة (57) في معادلة (54) نحصل على : $E_a = \Delta H^{0}_{\ddagger} + 2RT$

أو بصورة عامة لتفاعل ذو جزيئية n نكتب :

$$E_a = \Delta H^{0}_{\ddagger} + nRT \qquad \text{(لتفاعل غازي)} \qquad ... (58)$$

إن انتروبي التنشيط العملي يمكن حسابه من ثابت السرعة عند درجة حرارة معلومة ومن طاقة التنشيط العملية . ولنأخذ عملية الدايمرة Dimerization للبيوتادايين التالية :

$$2C_4H_6 \rightarrow C_6H_{12} \quad (\text{3 – Vinylcyclohexene})$$

حيث وجد من درجة حرارة 440 K إلى 600 K أن ثابت السرعة العملي k_2 يساوي : $k_2 = 9.2 \times 10^9 \exp(-99.12\ kJ / RT)\ cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$

ومن معادلة (189) وعند درجة حرارة 500 K يكون :

$$\Delta H^{0}_{\ddagger} = 99.12\ kJ - \left(\frac{2 \times 8.3 \times 600}{10^3} \right) kJ = 89.16\ kJ$$

وباستخدام معادلة (182) وعند درجة حرارة 600 K نحصل على :

$$\Delta S^{0}_{\ddagger} = -76.6\ J.K^{-1}$$

يعطي $\Delta S^{0}_{\ddagger}$ العملي أحد أحسن الدلالات حول طبية الحالة الانتقالية وإن انتروبي التنشيط $\Delta S_{\ddagger}$ الموجب يعني أن انتروبي المعقد أكبر من انتروبي المواد المتفاعلة .

إن المعقد الضعيف الترابط Loosely Bound Complex يمتلك انتروبي أعلى مما يمتلكه المعقد القوي الترابط Tightly Bound Complex وفي أغلب الأحيان يحدث تناقص في الانتروبي عند الانتقال من المواد المتفاعلة إلى المعقد المنشط .

ففي تفاعل ثنائي الجزيء يتكون المعقد من تجمع أو ترابط جزيئتين منفردتين وإنه سيكون هناك فقدان في الحرية الانتقالية والدورانية لذلك فإن ΔS_{*} تكون عادة سالبه . والآن إذا عوضنا معادلة (58) في معادلة (51) سينتج لنا :

$$k_2 = \frac{KT}{h}\, e^{\Delta s^{0}_{*}/R} (c^0)^{n-1} e^n e^{-Ea/RT} \qquad \dots (59)$$

وبالمقارنة مع معادلة أرهينوس يتبين لنا أن عامل التردد A سيساوي :

$$A = \left(\frac{KT}{h}\right) (c^0)^{1-n} e^n e^{\Delta s^{0}_{*}/R} \qquad \dots (60)$$

التفاعلات الأحادية الجزيء : Unimolecular Reactions :-

إن معظم التفاعلات الأولية هي إما تفاعلات ثنائية الجزيئة $A + B \rightarrow products$ أو أحادية الجزيئة $A \rightarrow products$ والتفاعلات الأحادية الجزيئة هي إما تفاعلات أيزومرة Isomerization مثل $Cis - CHCl = CHCl \rightarrow Trans - CHCl = CHCl$ أو تفاعلات تفكك Decomposition مثل : $CH_3CH_2I \rightarrow CH_2 = CH_2 + HI$ ومن السهل تصور كيفية حدوث التفاعلات الثنائية الجزيئة :

تتصادم جزيئات A , B وإذا كانت طاقتهما الحركية تزيد على طاقة التنشيط فإن التصادم سيؤدي إلى كسر الروابط وتكوين روابط جديدة . ويمكن القول بأن الجزيئة A ستكتسب طاقة التنشيط

الضرورية بواسطة التصادم مع جزيئة أخرى، وعلى أية حال يبـدو أن التنشـيط التصادمي يدل ضمناً على حركية الرتبة الثانية وفي تباين مع حركية الرتبة الأولى الملحوظة لتفاعلات أحادية الجزيئة . وأول من قام بتفسير ذلك حيث اقترح لتفسير التفاعل الأحادي الجزيئة . $A \rightarrow B\ (+C)$ والميكانيكية التالية :

$$A + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + M \qquad \text{خطوة (1) نحو الأمام} \quad \text{خطوة (1 -) نحو الخلف}$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} B\ (+C) \qquad \text{(خطوة 2)} \qquad ...(61)$$

إن A^* هي جزيئة A التي تمتلك طاقة اهتزازية تكفي للتفكـك أو حـدوث أيزومرة أي أنـا طاقتهـا الاهتزازيـة تزيـد علـى طاقـة التنشـيط للتفاعـل $A \rightarrow$ products : وتسـمي A^* بالجزيئـة الطاقيـة **Energized Molecule** إن A^* هي ليست معقد منشط بل هي ليس أكثر من إنها جزيئة A فـي مسـتوى طاقي اهتزازي عال وتنتج الجزيئات الطاقية A^* من تصـادم A مـع جزيئـة M (الخطوة 1) في الميكانيكية (61) في هذا التصادم تتحول طاقة حركية مـن M إلى طاقة اهتزازية لــ A .

و M هي أية جزيئة يمكنها تهيـيج A إلـى مسـتوى اهتـزازي أعلـى وعليه فإن M يمكن أن تكون جزيئـة A أخـرى أو جزيئـة نـاتج التفاعـل أو جزيئة من نوع موجود في الغاز أو المحلول ولكنها غير موجـودة فـي معادلـة التفاعل الإجمالية . وعندما تكون A^* فإنها إمـا أن (أ) تفقـد طاقتهـا لترجـع إلى A وهذا الطريق يسمي طريـق الخمـود ، بواسـطة تصـادم تتحـول فيـه طاقة اهتزاز A^* إلـى طاقـة حركيـة لجزيئـة M (الخطـوة 1 -) أو (ب) تتحول لتعطي النواتج B + C (الخطوة 2) . والآن نكتب سرعة التفاعل بوحـدة الحجم كما يلي :

$$r = \frac{d[B]}{dt} = k_2\,[A^*] \qquad ...(62)$$

وعند تطبيق طريقة الحالة المستقرة **Steady – State Approximation** للجزيء الفعال A^* سنحصل على :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1 [A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*]$$

ومنها نحصل على : (194) ...

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M]+k_2}$$

وعند تعويض معادلة (63) في معادلة (62) ينتج لنا :

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M]+k_2} \qquad \dots (64)$$

ولهذه المعادلة توجد حالتان محدودتان تعتمدان على المقادير النسبية للحدود في مقام المعادلة (64) :

إذا كان $k_{-1}[M] >> k_2$ فيمكننا إذن إهمال k_2 وتصبح المعادلة كالآتي :

$$r = \left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \right) [A] \qquad (k_{-1}[M] >> k_2 \text{ الحالة}) \qquad \dots (65)$$

وإذا كان $k_2 >> k_{-1}[M]$ فإننا سنهمل $k_{-1}[M]$ وسنحصل على :

$$r = k_1 [A][M] \qquad (k_2 >> k_{-1}[M] \text{ الحالة}) \qquad \dots (66)$$

إن الحالة المحددة في المعادلة (65) لتفاعلات غازية يمكن أن تسمي بحالة الضغط العالي ، طالما إنه عند الضغوط العالية فإن التركيز [M] يكون كبيرًا وبالتالي فإن $k_{-1}[M]$ هي أكبر بكثير من k_2 . أما الحالة المحددة في المعادلة (66) فتسمي بحالة الضغط المنخفض .

والآن عند حالة الضغط العالي وحيث $k_{-1}[M] >> k_2$ ستكون سرعة تفاعل الخمود أي سرعة تفاعل فقدان الطاقة والرجوع إلى المواد المتفاعلة أي : $A^* + M \rightarrow A + M$ أكبر بكثير من سرعة التفاعل $A^* \rightarrow B + C$ وإن الخطوتين 1 , 1 – هما في اتزان وعندئذ فإن الخطوة 2 (الأحادية الجزيئة)

البطيئة ستكون الخطوة المحددة لسرعة التفاعل وهذا يعني إننــا سنحصــل علــى حركية من الرتبة الأولى (معادلة (65)) .

أما عند حالة الضغط المنخفض وحيث $k_1 [M] << k_2$ سيحدث العكس . أي أن سرعة التفاعل $A \rightarrow B + C$ ستكون أكبر بكثير من سرعة تفاعل الخمود ، وعندئذ فالخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي التفاعل الثنائي الجزيئــة $A + M \rightarrow A^* + M$ التي هي بطيئة نسبيًا بسبب القيم المنخفضة لكل من التركيزين $[A]$, $[M]$) وبالتالي ستكون عندنا حركية من الرتبة الثانية .

ونجد إن الفكرة الأساسية في ميكانيكية لندمان هــي التــأخير الزمنــي أو الفاصل الزمني **Time Lag** الموجود بين تهييج A (إلى A^*) وتفكــك A^* إلــى النواتج . إن هذا الفاصل الزمني يسمح لــ A^* بسلوك طريق الخمــود أي فقــدان الطاقة والرجوع إلى A . وقريبًا من اتزان الخطوتين (1) , (1 -) سنحصل على حركية من الرتبة الأولى .

أما عند الحد حيث يكون عمر A^* صفرًا فإن التفاعل سوف يصبح $A + M \rightarrow B (+ C)$ وسيكون من الرتبة الثانية . أي أن الجــزيء المهــيج A^* يمتلــك عمرًا (ليس صفرًا) محددًا لأن الجزيء يمتلــك عــدة روابــط ويحتــاج إلــى وقت لتركز الطاقة الاهتزازية في الرابطة الكيميائية المعينــة التــي تتكســر فــي التفاعل $A \rightarrow$ **Products** .

وبهذا فنحن نتوقع لجزيء يحوي رابطة واحدة (مثل I_2) عدم القابلية على التفكك بتفاعل أحادي الجزيئة . إن ثابت السرعة k_{uni} (حيث **uni** هي مختصــر من كلمة أحادي **Unimolecular**) لتفاعل أحادي الجزيئة التجريبي هو :

$$r = k_{uni} [A] \qquad \dots (67)$$

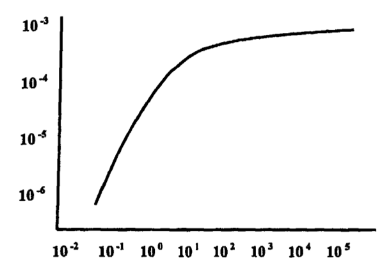
حيث r هي سرعة التفاعــل الملحوظــة . وعنــد مقارنــة (67) مــع معادلــة (65) نجد :

$$K_{uni} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} [M] + k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 / [M]} \qquad \ldots (68)$$

وعند الضغط العالي فإن k_{uni} تصبح :

$$(k_{uni})_{p=\infty} = k_1 k_2 / k_{-1} \qquad \ldots (69)$$

وكلما انخفض الضغط البدائي P_o لعملية فإن k_{uni} ستنخفض (لأن التركيز [M] سوف يتناقص) . وعند ضغوط بدائية منخفضة جدًا فإن k_{uni} ستساوي k_1 [M] وإن هذا الهبوط في k_{uni} مع انخفاض P_o قد تم إثباته عمليًا والشكل التـــالي يصور لنا ذلك :



ثابت السرعة الملحوظ للتفاعل الأحادي الجزيئة : $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$

عند 230°c كدالة للضغط البدائي P_0

وإن هبوط k_{uni} من قيمته عند الضغط العالي يبدأ عادة عند ضغط مداه بين 10 torr (torr هي تورشيلي) إلى 200 torr . والآن كيف يمكننـــا اســـتخدام نظرية المعقد المنشط لحساب k_{uni} ؟ حيث إن سرعة تكـــون الجزيئـــات المهيجـــة احتزازيًا A^* عند منطقة الهبوط (حيث الضغط المنخفض) هي أقـــل مـــن تلـــك المطلوبة للحفاظ على توزيع بولتزمان لـــ A^* . وطالما أن معادلة نظرية المعقـــد المنشـــط تســـتند علـــى وجـــود توزيـــع بولتزمـــان المتـــوازن للحـــالات

المتفاعلـــة لـــذا فإنــــه مــــن غيــــر الممكــــن اســــتخدام معادلـــة (34) للتفاعـــل الكلي $A \rightarrow Products$ في منطقة الهبوط .

ولكن في منطقــة الضـــغط العــالي فـــإن توزيـــع بولتزمـــان لــــ A^* سيبقى محفوظًا وبذلك يمكـــن اســـتخدام نظريـــة المعقـــد المنشـــط فـــي حســـاب ثابت السرعة العملـــي عنـــد الضـــغط العـــالي $(k_{uni})_{p=\infty}$. ونكتـــب معادلـــة هذه النظرية لهذه الحالة كالآتي :

$$(k_{uni})_{p=\infty} = \frac{kT}{h} \frac{z^0_{\ddagger}}{z_A} e^{-\Delta Eo/RT}$$

فمثلاً للتفكك الأحادي الجزيء $CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_2=CH_2 + HCl$ يمكـــن أن تكون الحالة الانتقالية بالشكل :

```
H   ...  Cl
⋮         ⋮
H2C  -  CH2
```

وطالما أن المعقد المنشـــط يمتلـــك نفـــس كتلـــة الجـــزيء المتفاعـــل A عندئذ يكون : $z^{\ddagger}_{tr} = z_{tr,A}$

وفي حالة كون المعقد المنشـــط قـــوي الارتبـــاط فـــإن أبعـــاده وعـــزوم القصـــور الـــذاتي لـــه ســـتكون مماثلـــة لنظيراتهـــا فـــي الجزيئـــة المتفاعلـــة A وتبعًا لذلك فإن : $z^{\ddagger}_{rot} \approx z_{rot,A}$

وهكذا يمكننا أن نكتب لهذا المعقد المنشط الآتي :

$$\frac{z^0_{\ddagger}}{z_A} \approx \frac{z^{\ddagger}_{vib}}{z_{vib,A}}$$

وينبغي أن نتذكر أن المعقد المنشط يمتلك درجة حرية اهتزازية واحدة أقل مما يمتلكه الجزيء المتفاعل A . هذه الدرجة الاهتزازية قد تحولت إلـــى انتقاليـــة على طول إحداثي التفاعل) .

التفاعلات في المحاليل : Reactions in Solutions :-

إن معظم المواضيع التي تطرقنا لها سابقًا في هذا الفصل تنطبق على حركية الأطوار الغازية والسائلة . أما الآن فسوف نركز اهتمامنا على مجالات حركية التفاعلات التي تحدث في المحاليل فقط .

تأثير المذيب على ثوابت السرع :

إن الفرق بين تفاعلي الطور الغازي والطور السائل هو وجود المذيب وإن سرعة التفاعل يمكن أن تعتمد بدرجة كبيرة على المذيب المستخدم . فمثلاً ندون أدناه قيم ثوابت السرع عند 25°c للتفاعل الثنائي الرتبة .

$CH_3I + Cl^- \rightarrow CH_3Cl + I^-$

في ثلاث مذيبات هي (أميدات معوضة) مختلفة :

المذيب Solvent	$HCl(O)NH_2$	$HCl(O)N(H)CH_3$	$HCl(O)N(CH_3)_2$
ثابت السرعة k ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)	5×10^{-5}	1.4×10^{-4}	4×10^{-1}

إن مصادر تأثيرات المذيب على سرعة التفاعلات هي عديدة . فالمواد المتفاعلة تتذاوب عادة حيث التذاوب هو ارتباط جزيئة المذاب لواحدة أو أكثر من جزيئات المذيب) وإن درجة التذاوب تتغير بتغير المذيب وبالتالي سيؤثر ذلك على ثابت السرعة k . حيث إن معظم التفاعلات في المحلول تتضمن وجود أيونات أو جزيئات قطبية، وهنا تعتمد القوى الكهروستاتية (Electrostatic Forces) بين المواد المتفاعلة على ثابت عزل المذيب (Dielectric Constant) .

إن معدل سرعة التفاعلات أي السريعة جدًا ، في المحلول يمكن أن تتحدد بالسرعة التي يمكن عندها لجزيئتين متفاعلين بالانتشار

خلال المذيب والالتقاء من بعضها البعض وهنا فإن لزوجة المذيب ستؤثر على k .

ولقد وجد لبعض التفاعلات الأحادية الجزيئة وبعض التفاعلات الثنائية الجزيئة بين مواد متفاعلة غير قطبية بأن ثابت السرعة لا يتغير جوهريًا عند تغير المذيب . فمثلاً ندون أدناه ثوابت السرع عند $25^{o}c$ لتفاعل دايمرة السايكلوبنتادايين $2C_5H_6 \rightarrow C_{10}H_{12}$ في طور الغاز وفي وجود ثلاث مذيبات :

الوسط Medium	غاز gas	CS_2	C_6H_5	C_2H_5OH
ثابت السرعة k ($dm^3mol^{-1}s^{-1}$)	6×10^{-6}	6×10^{-6}	10×10^{-6}	20×10^{-6}

وعندما يكون المذيب مادة متفاعلة فإنه من غير الممكن تعيين رتبة التفاعل بالنسبة إلى المذيب .

تأثير القفص المذيب : The Solvent Cage Effect :-

عند ضغط منخفض أو معتدل فإن جزيئات غاز تكون متباعدة فيما بينها وتتحرك بحرية بين التصادمات . أما في السوائل فهناك فراغات قليلة بين الجزيئات والأخيرة هي مقيدة الحركة أي لا تتحرك بحرية . وبدلاً من ذلك يمكن تصور جزيئة معينة على أساس إنها محاطة بقفص Cage مكون من الجزيئات الأخرى . وإن الجزيئة المعينة ترتطم بجدار القفص عدة مرات قبل أن تنحشر خلال الجزيئات المحيطة المتراصة لتنتشر خارج هذا القفص .

إن الحركة المقيدة في السوائل تعيق تلاقي جزيئتي المذاب المتفاعلة (B , A) من بعضها البعض في المحلول . وعلى أية حال إذا تم وإن التقت جزيئة A بـ B فإنهما سيحاطان بقفص من جزيئات المذيب والتي تجعلهما قريبين من

بعضهما لفترة طويلة نسبيًا وخلالها سيتصادمان فيما بينهما ومع جدران القفص عدة مرات .

إن العملية التي فيها تنتشر A , B سوية ليصبحا متجاورين تسمي المجابهة Encounter وإن كل مجابهة تتضمن العديد من التصادمات بين A , B بينما هما يبقيان مقيدين في القفص المذيب . وفي حالة الغاز لا يوجد تمييز بين التصادم Collision والمجابهة ستتصادم فيما بينها من 20 إلى 200 مرة قبل أن تنتشر خارج القفص . ونبين ما هو الدليل العملي لتأثير القفص ؟

تمكن العلماء من إعطاء دليلاً عمليًا بدراستهم للتفكك الكيميائي الضوئي لمزيج من CH_3NNCH_3 , CD_3NNCD_3 حيث عند امتصاص الضوء تتفكك الجزيئات لتعطي N_2 , $2CH_3$ (أو $2CD_3$) ومن ثم تتحد جذور المثيل لتعطي الإيثان .

وعندما ينجز التفاعل في طور الغاز فإن الإيثان المتكون يتضمن CH_3CH_3 , CH_3CD_3 , CD_3CD_3 بنسب تشير إلى الامتزاج العشوائي بين CD_3 , CH_3 قبل إعادة اتحادها . وعندما يجري التفاعل في مذيب خامل مثل الايزواوكتان نحصل على CH_3CH_3 , CD_3CD_3 وإن غياب CH_3CD_3 يبين لنا بأن القفص المذيب قد حفظ جذري المثيل المتكونة من الجزيئة الأم سوية إلى أن تم اتحادهما .

تفاعلات الانتشار – السائد : Diffusion-Controlled Reaction :–

إذا افترضنا بأن طاقة التنشيط للتفاعل الأساسي ثنائي الجزيئة $A + B \rightarrow Products$ في المحلول تكون منخفضة جدًا، فإننا سنتوقع وجود إمكانية حدوث تفاعل عند كل تصادم . وطالما أن كل مجابهة في محلول تتضمن حوالي 100 تصادم، فإنه من الأرجح أن يتفاعل A , B في كل

مرة تحدث مجابهة بينهما . وعندئذ ستعطي سرعة التفاعل بواسطة عدد مجابهات $A - B$ بالثانية .

وهذا يعني بأن تسارع A , B للانتشار _ نحو بعضهما البعض خلال المذيب) وحده سيعين سرعة التفاعل . وإن التفاعل الذي يحدث بعد كل عملية مجابهة A , B يدعي بتفاعل الانتشار السائد، وقد اشتق سمولجوسكي Smoluchowski التعبير النظري التالي لثابت السرعة k_D لتفاعل الانتشار السائد :

$$k_D = 4\pi N_o (r_A + r_B) (D_A + D_B) \quad \dots (70)$$

(حيث $A \neq B$ وغير أيونية) . كما إن D_A , D_B هما معاملي انتشار A , B في المذيب على التوالي . وإن r_A , r_B يشيران إلى نصفي قطري جزيئتي A , B . أما N_o فهو عدد أفوجادروا إن سرعة تفاعل الانتشار السائد $A + B \rightarrow Products$ هي :

$$r = - \frac{d[A]}{dt} = k_D [A] [B]$$

وعندما تكون A , B متماثلتان فإن سرعة تفاعل الانتشار السائد $2A \rightarrow Products$ هي :

$$r = - \tfrac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_D [A]^2$$

وبسبب وجود العامل ½ لذا يجب إضافته لمعادلة (70) عندما تكون $A = B$ سيكون :

$$k_D = 2\pi N_o (r_A + r_B) (D_A + D_B) \quad (71)$$

(حيث $A = B$ وغير أيونية وهنا تكون $D_A = D_B , r_A = r_B$)

إن المعادلتين (70) , (71) تستخدمان عندما تكون A , B غير مشحونتين . وإذا كان A , B أيونات ، فإن التجاذب الكولومبي القوي أو التنافر بالتأكيد سيؤثر على سرعة المجابهة . وقد استطاع ديباي Debye

أن يعطي ثابت السـرعة لتفـاعلات الانتشـار السـائد الأيونيـة فـي محاليـل مخففة جدًا كالآتي :

$$k_D = 4\pi N_o (D_A + D_B) (r_A + r_B) \frac{W}{e^{\omega} - 1} \quad \text{(حيث } A \neq B \text{ وأيونية)} \quad \dots (72)$$

حيث أن :

$$W = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r kT (r_A + r_B)} \quad \dots (73)$$

وهنا z_A , z_B تمثلان عددي الشحنة لـ A , B على التوالي . أمـا k فهـو ثابـت بولتزمان و e هي شحنة البروتون ، أما εr , εo فهما ثابـت العـزل الكهربـائي للمذيب ونفاذ به الفراغ Permittivity of Vacuum . وباستخدام قيم (بوحـدات دولية) k , e , ε_0 وهي :

$$8.854 \times 10^{-12} kg^{-1} m^{-3} s^4 A^2 , 1.602 \times 10^{-29} C, 1.3805 \times 10^{-23} J\, mol^{-1} K^{-1}$$

على التوالي وقيمة ثابت العزل الكهربائي للماء $\varepsilon_r = 78.4$ عند 25°c، فإنه يمكننـا تـدوين القـيم التاليـة للمـاء إذا أخـذنا $r_A + r_B$ علـى أسـاس إنهـا تساوي 5 انجستروم :

z_A z_B	1, 1	2, 1	2, 2	1, - 1	2, - 1	2, - 2	3, - 1
$W / e^W - 1$	0.45	0.17	0.019	1.9	3.0	5.7	4.3

ومن أجل معرفة فيما إذا كان التفاعل هو تفاعل الانتشـار السـائد أم لا ، ينبغي علينا مقارنة ثابـت السـرعة k الملحـوظ المحصـل عليـه عمليًـا مـع k_D المحسوب من إحدى المعادلات المذكورة أعلاه .

ويتم قياس ثوابت السرع للتفاعلات السريعة جدًا فـي المحلـول بواسـطة طريقة التراخي التي سبق أن أشرنا إليها . وقد وجد أن جميع تفـاعلات أيونـات H_3O^+ فـي التفاعـل $H_3O + OH \rightarrow 2H_2O$ الـذي يمتلـك $k = 1.4 \times 10^{11}$ $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$ عند درجة حرارة 25°c .

والآن عنـد اسـتخدام معـاملات الانتشـار ($D_{H_3O^+}$ D_{OH^-}) المعروفـة للأيونات فإذا عوضنا عـن $r_A + r_B$ بـ $8\ A^o$ – ولكـن $8\ A^o$ أكبـر بكثيـر من مجموع نصفي قطري H_3O , OH^- – ومع ذلك فقـد تـم تبريـر اسـتخدام $8\ A^o$ بدلاً عن ($r_A + r_B$) حيث اقترح بأن المواد المتفاعلة هي :

$$H_3O^+ (H_2O)_3 = H_9O_4^+ \quad , \quad OH^- (H_2O)_3 = H_7O_4^-$$

أي أن أيون H_3O^+ يتحد (أو يتذاوب) مع ثلاث جزيئات ماء حيث يمكن لكل H (في H_3O^+) أن يترابط برابطة هيدروجينية مع أوكسجين جزيئة مـاء . أما أيون OH^- ففيه يمتلك الأوكسجين ثلاث أزواج من الالكترونات غير المشتركة في ترابط ، وبذلك يساهم كل من هذه الأزواج الالكترونية الحرة الثلاث في تكوين رابطة هيدروجينية مع جزيئة ماء . وقد لوحظ وجود $H_7O_4^-$ في أطياف الكتلـة كتأييد على صحة الاقتراح أعلاه .

إن معادلتي (70) , (72) يمكن تبسيطها باسـتخدام معادلـة اينشـتين – ستوك $\left(D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \right)$ وكما يلي :

$$D_A = \frac{kT}{6\pi\eta r_A} = \frac{RT}{N_0 (6\pi\eta r_A)} \quad , \quad D_B = \frac{kT}{6\pi\eta r_B} = \frac{RT}{N_0 (6\pi\eta r_B)} \quad ...(74)$$

حيث η تمثل لزوجة المذيب و k هو ثابت بولتزمان . وعند التعويض عن D_B , D_A من معادلة (74) في معادلة (71) ينتج لنا :

$$k_D \approx \frac{2RT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A\, r_B} = \frac{2RT}{3\eta} \left(2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_B} \right) \quad ... (75)$$

إن قيمة $\left(2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_B} \right)$ هي بالأخرى غير حساسة للنسبة $\frac{r_A}{r_B}$. وطالما أن المعالجة أعلاه هي تقريبية فإنه بالإمكان أخذ $r_A = r_B$.

وعندئذ نجد أن :

<u>أولاً:</u> في حالة $A \neq B$ (وغير أيونية) فإن :

$$k_D \approx \frac{2RT}{3\eta}\left(2+\frac{r_A}{r_B}+\frac{r_B}{r_B}\right) \approx \frac{2RT}{3\eta}(2+1+1) \approx \frac{8RT}{3\eta} \qquad \dots (76)$$

<u>ثانيًا:</u> في حالة $A = B$ (وغير أيونية) يكون :

$$k_D \approx \frac{2RT}{3\eta}\frac{(r_A+r_B)^2}{r_A\, r_B} \approx \frac{2RT}{3\eta}\frac{(2r_A)^2}{r_A^2} \approx \frac{8RT}{3\eta} \qquad \dots (77)$$

إن لزوجة الماء عند $25°C$ هي $\eta = 8.9 \times 10\text{-}4\ kg\ m\text{-}1\ s\text{-}1$ وعند تعويضها في معادلة (76) سينتج لنا $KD \approx 0.7 \times 1010\ dm3mol\text{-}1\ s\text{-}1$ لتفاعل الانتشار السائد الغير أيوني وحيث $A \neq B$.

أما العامل $\left(\frac{W}{e^{w}-1}\right)$ فيتبين من القيم المدونة أعلاه بأنه يتراوح من 0.5 إلى 0.01 للأيونات المتشابهة الشحنة .

ومن 2 إلى 10 للأيونات المختلفة الشحنة وعلى هذا الأساس لأجل إيجاد k_D لتفاعل الانتشار السائد الأيوني يجب أن نضرب k_D بعامل من 2 إلى 10 في حالة الأيونات المختلفة الشحنة وبالعامل من 0.5 إلى 0.01 في حالة الأيونات المتشابهة الشحنة .وهكذا فإن k_D هو $10^8 - 10^{11} dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ في الماء وعند درجة حرارة $25°c$. وهذه القيمة تعتمد على الشحنات وعلى حجم المواد المتفاعلة.

إن أغلبية التفاعلات في المحلول هي ليست تفاعلات الانتشار السائد . وبصورة عامة تصنيف التفاعلات الكيميائية إلى :

<u>(أ) التفاعلات الكيميائية السائدة : Chemically – Controlled Reactions:–</u>

وفيها تكون سرعة التفاعل الكيميائي بين جزيئات A , B في القفص المذيب أقل بكثير من سرعة انتشار A , B نحو بعضهما البعض خلال المذيب .

(ب) تفاعلات الانتشار السائد : Diffusion – Controlled Reactions :-

وفيها تكون سرعة الانتشار أقل بكثير من سرعة التفاعل الكيميائي .

(ج) تفاعل المزيج السائد : Mixed – Control Reactions :-

وفيها تكون سرعة التفاعل الكيميائي وتفاعل الانتشار متقاربة .

نظريــة المعقد المنشط للتفاعلات (في محلول) الكيميائيــة السائــدة :

تعطــي نظريــة المعقــد المنشــط للتفاعــل الأساســي $A + B = AB^{\bullet} \rightarrow Products$ قانون السرعة التالي :

$$r = \left(\frac{[AB^{\bullet}]}{2} \right) \left(\frac{\bar{v}}{\delta} \right) \qquad ...(78)$$

حيث $[AB^{\bullet}]$ هو التركيز المولاري للمعقد المنشط . وإن هـذا التركيـز يظهر في تعبير قانون السرعة بغض النظر عن كون النظام مثاليًا أو غير مثـالي لأن r تحدد دائمًا بدلالة التغير في التركيز .

إن المعادلـة $K^{\bullet}_{eq} = \frac{[AB^{\bullet}]}{[A][B]}$ تعبـر عـن الاتـزان الظـاهري المعطـي بدلالـة التراكيـز بـين المـواد المتفاعلـة والمعقـد المنشـط لتفاعل الغاز المثالي .

وإذا أخذنا اللامثالية بنظـر الاعتبـار فإننـا سـوف نسـتبدل التراكيـز في ثابـت التـوازن الظـاهري بالفعاليـات ويصـبح ثابـت التـوازن بدلالـة الفعالية $K^{\bullet}_{eq}$ كما يلي :

$$\left[K^{\bullet}_{eq} \right]_a = \frac{a^{\bullet}}{a_A a_B} = \frac{y^{\bullet}}{y_A y_B} \; \frac{([AB^{\bullet}]/c^{\circ})}{([A]/c^{\circ})([B]/c^{\circ})} \qquad (79)$$

حيث $c^o \equiv 1\ mol\ dm^{-3}$ (إن وجود c^o فـــي حـــدود التراكيـــز هـــو لأن الفعاليات ومعاملات الفعاليات وثابت الاتزان المعبر عنه بدلالـــة الفعاليـــات K_a^* جميعها مجردة من الوحدات .

والآن عند التعويض عن $[AB^*]$ من معادلة (78) وعن $\bar{V}$ في معادلـــة (79) ينتج لنا :

$$r = \frac{1}{2}\ \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*}\ K_a^*\ [A][B](c^o)^{-1}\left(\frac{2kT}{\pi m_c}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{\sigma}\right) \quad \dots (80)$$

وبصورة مماثلة لمعادلة (164) نكتب العلاقة بين K_{eq}^* وثابـــت الاتـــزان K_a كالآتـــــي :

$$K_{eq}^* = (2\pi m_c kT)^{1/2}\left(\frac{1}{\sigma}\right) K_a^* \quad \dots (81)$$

وعند تعويضها في معادلة (80) ينتج لنا :

$$r = \frac{kT}{h}\ \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*}\ (c^o)^{-1}\ K_a^*\ [A][B] \quad \dots (82)$$

وبما أن :

$$r = k_2 [A][B]$$

عندئذ يكون ثابت السرعة k_2 معطي كالآتي :

$$k_2 = \frac{kT}{h}\ \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*}\ (c^o)^{-1}\ K_a^* \quad \dots (83)$$

وإن اختلاف هذه المعادلة الغاز المثالي :

$$\frac{kT}{h} k_2 = K_a^*$$

هو احتوائها على معاملات الفعالية :

والآن بسبب التداخلات القوية بين الجزيئـــات فـــي المحلـــول فإنـــه مـــن غير الممكن التعبير عن K_{eq}^* أو K_a^* بدلالة دوال التجزئة وهكذا فإن حســـاب k_2 من الخواص الجزيئية يكون غير عملي بالنسبة للتفاعلات في المحلول إن كل مـــن

$K_a^{\ddagger}$, $K_{eq}^{\ddagger}$ يعتمد على درجة الحرارة والضغط والمذيب ولكنها لا تعتمد على تراكيز المذاب .

وعند التخفيف اللانهائي فإن معاملات الفعالية تصبح مساوية لواحد وعندئذ تختزل المعادلة (83) للصيغة التالية :

$$k^{\infty}_2 = \frac{kT}{h} (c^0)^{-1} K_a^{\ddagger}$$ عند التخفيف اللانهائي ... (84)

(حيث k^{∞}_2 هو ثابت السرعة التخفيف اللانهائي ويرمز له أحياناً بـ k^0_2)

وعند ثبات كل من درجة الحرارة والضغط والمذيب فإن معادلة نظرية المعقد المنشط (83) تأخذ الشكل التالي :

$$k_2 = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\ddagger}} k^{\infty}_2 \qquad \dots (85)$$

إن هذه المعادلة تدعي معادلة برونشتد = جيرم Bronsted – Bjerrum Equation وإن مقارنتها يتبين أن Y تساوي $\frac{1}{\gamma^{\ddagger}}$ والآن لنكتب التفاعل الأولى (الثنائي الجزيئة) بالصيغة الأيونية التالية :

$$A^{zA} + B^{zB} = (AB^{\ddagger})^{(zA+zB)} \rightarrow \text{products}$$

ونأخذ لوغاريتم طرفي معادلة (85) :

$$\log k_2 = \log k^{\infty}_2 + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma^{\ddagger} \qquad \dots (86)$$

وبالاعتماد على معادلة ديباي – هيكل في المحاليل المخففة والتي تربط معاملات الفعالية γ_i بالقوة أو الشدة الأيونية I (بوحدات $mol\ kg^{-1}$) للمحلول :

$$\log \gamma_A = -a z^2_A (I)^{1/2}$$
$$\log \gamma_B = -a z^2_B (I)^{1/2} \qquad \dots (87)$$
$$\log \gamma^{\ddagger} = -a (z_A + z_B)^2 (I)^{1/2}$$

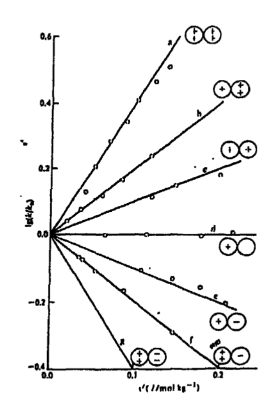
وعندئذ يمكن كتابة المعادلة (86) بالشكل التالي :

$$\log k_2 = \log k^{\infty}_2 - a \{ z^2_A + z^2_B - (z_A + z_B)^2 \} (I)^{1/2}$$

$$= \log k^{\infty}_2 + 2a\, a_Z\, z_B (I)^{1/2} \quad \dots (88)$$

إن هـذه المعادلـة تبـين بـأن ثابـت السـرعة لتفاعـل أيـوني فـي المحلول يعتمد على الشدة الأيونيـة للمحلـول الـذي يشـتمل علـى الأيونـات بجانب شحنات الأيونات المتفاعلة . وهذه الاعتماديـة تـدعي بالتـأثير الحركـي للملح Kinetic Salt Effect وعندما تكون شحنات الأيونات المتفاعلة متشابهة (أي أن z_B , z_A لها نفس الشحنات ويكون حاصل ضـربهما مقـدار موجـب) فإن زيادة القوة الأيونية (بإضـافة مـثلاً أيونـات خاملـة Inert Ions سـيزيد من قيمة ثابت السرعة k_2 .

وإذا كانـت الشـحنتان z_B , z_A مختلفتـين (إن حاصـل ضـربهما سيكون سالبًا) فإن زيادة القوة الأيونية في هـذه الحالـة تـؤدي إلـى انخفـاض قيمة ثابت السرعة . فـي حـين إذا كانـت إحـدى المـواد المتفاعلـة متعادلـة الشحنة (شحنها صـفر) فـإن ضـرب الشـحنات سيسـاوي صـفر وبالتـالي فـإن زيـادة القـوة الأيونيـة للمحلـول لا تـؤثر علـى ثابـت السـرعة . إن التأثير الحركي للملـح يمكـن التأكـد منـه عمليًـا باختيـار أيونـات مختلفـة الشـحنات ونرسـم مخططـات بـين $\log k_2$ (أو $\log \frac{k_2}{k_2^{\infty}}$) مقابـل الجـذر التربيعـي للقـوة الأيونيـة . أمـا العامـل a فهـو معلـوم (للمـاء عند درجـة حـرارة 25^oC تكـون قيمتـه 0.509) وبـذلك تقـارن معـدلات ميل المخططات مـع القيمـة النظريـة $1.018\ z_A\ z_B$. والشـكل التـالي يبـين التطابق بين النتيجة العملية .



والنظرية ويمكن الاستفادة أيضًا من هذه النظرية في تحديد طبيعة المعقد المنشط لتفاعل فعند إيجاد اعتمادية ثابت السرعة k_2 على القوة الأيونية يمكننا استنباط شحنة المواد المراد دراستها . والمثال أدناه يوضح هذه الاستفادة :

<u>مثـــال (3) :</u>

إن التحلل المائي القاعدي للمركب $[CO (NH_3)_5 Br]^{2+}$ يمتلك ثابت السرعة الذي يعتمد على القوة الأيونية للمحلول كما هو مدون أدناه :

(mol kg^{-1})	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030
k_2 / k^{∞}_2	0.718	0.631	0.562	0.515	0.475	0.447

ماذا نستنتج بشأن طبيعة المعقد المنشط في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل .

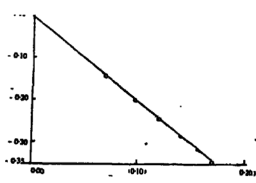
الحـــل :

نأخذ أولاً لوغاريتم قيم $\frac{k_2}{k_2^{\infty}}$ وثانيًا نأخذ الجذر التربيعي للقـوة الأيونيـة

وعليه نعيد كتابة الجدول أعلاه كما يلي :

I	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030
$\sqrt{I}$	0.071	0.100	0.122	0.141	0.158	0.173
$\log \frac{k_2}{k_2^{\infty}}$	- 0.14	- 0.20	- 0.25	- 0.29	- 0.32	- 0.35

والآن نرسم $\log \frac{k_2}{k_2^{\infty}}$ مقابل $\sqrt{I}$ وكما هو مبين أدناه .



وإن ميل الخط الناتج ينبغي ان يساوي $1.018\, z_A z_B$.

عنـدنا أيـون OH^- لـه $z_A = -1$. والمركـب $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ له $z_B = +2$. وعندئذ إذا كان الميل المحصل عليه من الشكل أعلاه يسـاوي 2.04 – فهذا يعني أن الخطوة المحددة للسرعة تتضمن معقـد منشـط متكـون من الأيونين .

وبالفعل يتبين أن الميل في الشكل أعلاه يساوي 2.1 – وهذا يؤكد اشتراك الأيونين في تكوين المعقد المنشط .

والآن نعرف $\Delta G^{0}_{\ddagger}$ لتفاعل في محلول كما يلي :

$$\Delta G^{0}_{\ddagger} = -RT \ln G^{\ddagger}_{a} \qquad \ldots (89)$$

وتصبح معادلة (83) بالشكل التالي :

$$k_2 = \frac{kT}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\ddagger}} (c^0)^{-1} e^{-\Delta g^0 / RT} \quad \dots (90)$$

وللتفاعلات الغير أيونية في محاليل مخففة تكون معاملات الفعالية قريبة من واحد ويمكن إهمالها لتصبح معادلة (90) بالصيغة التالية :

$$k_2 \approx \frac{kT}{h} (c^0)^{-1} e^{-\Delta G^{\ddagger} / RT} = \frac{kT}{h} (c^0)^{-1} e^{\Delta S^0_{\ddagger} / R} e^{-\Delta H^0_{\ddagger} / RT} \quad \dots (91)$$

(حيث استخدمنا العلاقة : ($\Delta G^{\ddagger}_a = \Delta H^{\ddagger}_a - T\Delta S^{\ddagger}_a$)

وكما ذكرنا توا للتفاعلات غير الأيونية في محاليل مخففة ، نهمل معاملات الفعالية الموجودة في معادلة (83) لتصبح كالآتي :

$$k_2 = \frac{kT}{h} (c^0)^{-1} K^{\ddagger}_a \quad \dots (92)$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين لهذه المعادلة ثم أجرينا تفاضلاً نسبة إلى درجة الحرارة T فإننا سنحصل على :

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln k^{\ddagger}_a}{dT} \quad \dots (93)$$

وعند تعويض هذه المعادلة في التعريف العام لطاقة التنشيط E_a ينتج لنا :

$$E_a \equiv RT^2 \frac{d \ln k_2}{dT} = RT^2 \frac{1}{T} + \frac{d \ln k^{\ddagger}_a}{dT} \quad \dots (94)$$

وبالاعتماد على معادلة فانت هوف نكتب الآتي :

$$\frac{d \ln k^{\ddagger}_a}{dT} \approx \frac{\Delta H^0_{\ddagger}}{RT^2} \approx \frac{\Delta U^0_{\ddagger}}{RT^2} \quad \dots (95)$$

وعند تعويض معادلة (95) في معادلة (94) يظهر لنا :

$$Ea \approx \Delta H^{0}_{*} + RT$$ (لتفاعل غير أيوني في محلول مخفف) ... (96)

وعند التعويض عن k_2 من معادلة (91) وعن E_a من معادلـــة (96) فـــي معادلة أرهينوس $k_2 = Ae^{-Ea/RT}$ فإننا سنحصل على :

$$A \approx \frac{kT}{h} e (co)^{-1} e^{\Delta so / R}$$ (لتفاعل غير أيوني في محلول مخفف) ...(97)

وهكذا يمكننا حساب ΔH^{o}_{*} , ΔS^{o}_{*} (وبالتالي ΔG^{o}_{*}) مـــن قـــيم A , E_e العملية ولا تنطبق معادلة نظرية المعقد المنشط (83) على تفاعلات الانتشار السائد والمزيج السائد وذلك لأن سرعة انتشار المواد المتفاعلة خلال المحلول ومجابهـــة بعضها البعض هي التي تسيطر على سرع هذه الأنواع من التفاعلات وإلـــى هنـــا سنكتفي بهذا القدر من العرض عن التفاعلات في المحلول .

الباب التاسع
حركية التفاعلات الانزيمية

الباب التاسع

" حركية التفاعلات الإنزيمية "

(Kinetics of Enzyme Reactions)

مقدمـــــة :

تعد دراسة الإنزيم كعامل مساعد من الدراسات المهمة في حقـل حركيـة التفاعلات . وكما أسلفنا فإن العامل المساعد يعمل على زيادة سرعة التفاعـل ولا يتأثر كيميائيًا بالعملية حيث نرى أن ميكانيكية التفاعلات تكون مختلفة من واحد إلى آخر . وتشترك العوامل المساعدة في التفاعلات المختلفة بعملها وهو تقليل طاقـة التنشيط للتفاعل .

وتعمل الإنزيمات كعوامل مساعدة في التفاعلات الكيميائيـة ممـا تسـبب مضاعفة كبيرة في سرعة التفاعل وبحدود 10^6 ، إلى 10^{12} مـرة وتكـون أيضًـا متخصصة . ونعني بهذه الخاصة أن جزيئة الإنزيم لها المقدرة على تحفيـز مـادة متفاعلة مناسبة وهذه المادة تدعي **Substrate** البادئ .

والمعروف حاليًا أن الإنزيمات كافة هي جزيئات بروتينية . هذا بالرغم من الوقت الطويل الذي استغرقه الكيميائيون والبايولوجيون بالعمل على دور الإنزيمات كعوامل مساعدة، ولكن ما زال المعروف عن ميكانيكية مثل هذه التفاعلات قليـلاً نسبيًا حيث إن جزيئة الإنزيم عادة تحوي على موقع فعال **Active Site** . واحد أو أكثر للتفاعل مع المادة المتفاعلة . أما الموقع الفعال في الإنزيم فإنه يحـوي علـى بعض مخلفات الأحماض الأمينية .

وحيث أن للإنـزيم خاصـة يمكـن أن توضـح علـى شـكل نظريـة سميت بنظرية القفل والمفتـاح **Lock and Key Theory** . إن الموقـع الفعـال

قد فرض أنه يمتلك شكلاً مرناً يشبه القفل، في حين أن المادة المتفاعلة ستمتلك شكلا شبيهًا بالمفتاح . وأخيرًا نقول أن هذه النظرية لم تلق استجابة مما أدى إلى تغيرها أو تطورها .

المعادلات الأساسية لحركية التفاعلات الإنزيمية :

The Basic Equations of Enzyme Kinetics.

نجد عند دراسة حركية التفاعلات الإنزيمية أنه من الضروري قياس السرعة البدائية V_0 للتفاعل . والسبب الأول في هذه العملية هي لتقليل سرعة التفاعل المعاكس، حيث أن هذه السرعة تزداد بزيادة تركيز المادة المتفاعلة . والسبب الثاني فيها هو التغيرات التي ترافق التفاعل كالتغير الحراري أو التغير الحاصل بالدالة الحامضية pH .

إن مثل هذه التغيرات تؤثر في الإنزيم مما يرافقها تغير في سرعة التفاعل . والثالث هو أن الناتج من التفاعل وفي بعض الحالات، يلتحم مع الإنزيم بطريقة معينة ويعمل كمعوق للتفاعل .

وأخيرًا فإن السرعة البدائية للتفاعل تتناسب مع تركيز المادة المتفاعلة المعروفة والثابتة . وبزيادة وقت التفاعل فإن تركيز المادة S سينخفض كما في الشكل التالي الذي يمثل تغير السرعة البدائية لتفاعل إبريمي محفز مع تغير [S] ويوضح الشكل أن السرعة تزداد بشكل ملحوظ في تراكير مرتفعة من 5 وتبين المعادلة التالية العلاقة بين S , V_0 .

$$V_0 = \frac{a[s]}{b+[s]} \quad \ldots (1)$$

حيث أن كميات ثابتة b . a.

حركية ميخائيل – منتن : Michaelis – Menten Kinetics :–

لقد افترض ميخائيل ومنتن نظرية لتوضيح العلاقة بين السرعة

البدائيـــة والتركيـــز .وتوضـــح المعادلـــة التاليـــة مخطـــط لكيفيـــة حصـــول التفاعل الإنزيمي كما يلي :

$$E + S \underset{K_{1}}{\overset{K_{1}}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_{2}} p + E$$

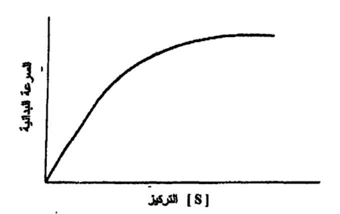
حيث أن S.E هي جزيئات الإنزيم والمادة المتفاعلة ES هو المعقد المتكون من الإنزيم والمادة المتفاعلة p هو الناتج من التفاعل .

وبما إن السرعة البدائية V_0 لتكون الناتج من التفاعل فيمكن أن يعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$V_0 = \frac{d[p]}{dt} = K_2 [ES] \quad ...(2)$$

أما تركيز الإنزيم والمادة المتفاعلة بعد أي زمـــن قصـــير مـــن الشـــروع بالتفاعل تستخرج من العلاقات :

$$[E] = [E]_0 - [ES] \qquad [S] = [S]_0 - [ES]$$



العلاقة بين السرعة البدائية لتفاعل انزيمي محفز مقابل تركيز المادة المتفاعلة

عمليًا وعند توفر الشرط التالي :

$[E]_0 << [S]_0$ هذا سيجعل أن $[ES] << [S]_0$ أو أن $[S] \approx [S]_0$

ولقد افترض ميخائيل ومنتن أن $K_2 << K_1$ أي أن خطوة تكوين المعقـــد المتوازن تكون سريعة . أما ثابت التفكك للمعقد K_s فهو كما يلي :

$$K_s = \frac{K_{-1}}{K_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{([E]_o - [ES])[S]}{[ES]} \qquad \ldots (3)$$

وعند استخراج قيمة [ES] من المعادلة (3) فإن :

$$[ES] = \frac{[E]_o [S]}{K_s + [S]} \qquad \ldots (4)$$

وعند تعويض المعادلة (4) في المعادلة (2) :

$$V_o = \frac{d[p]}{[dt]} = \frac{K_2 [E]_o [S]}{K_s + [S]} \qquad \ldots (5)$$

حيث نلاحظ أن المعادلة (5) تشابه المعادلة (1) حيث أن :

$a = K_2 [E]_o$ $\qquad$ $b = K_s$

أما قيم b,a فيمكن إيضاحها كما يلي :

عندما يكون تركيز المادة المتفاعلة عاليًا فإن $[S] >> b$ أو أن :

$$V_o = \frac{a[S]}{b + [S]} \approx \frac{a[S]}{[S]} = a = K_2 [E]_o \qquad \ldots (6)$$

وتحت هذه الظروف فإن الجزيئات الإنزيمية كافة تكون في المعقد المتكون أو أن السرعة البدائية تكون على شكل نهاية عظمى V_m عندئذ نستطيع أن نقول أن : $\qquad V_m = K_2 [E]_o$

حيث أن V_m تسمى السرعة العظمى . ولنرى ماذا يحدث الآن عندما تكون $b = [S]$ نلاحظ أن تساوي هاتين القيمتين سيجعل $V_o = \frac{a}{2} = \frac{V_m}{2}$

أو أن تساوي مثل هذه القيم سيجعل السرعة البدائية تساوي نصف قيمة السرعة العظمى .

<u>تقريب الحالة المستقرة : The Steady State Approximation :-</u>

بين العلماء أنه ليس من الضروري أن يفترض أن يكون الإنزيم والمادة المتفاعلة في حالة توازن ثرموديناميكي مع المعقد المتكون في اشتقاق المعادلة (5)

ولهذا فقد افترضنا بعد خلط الإنزيم مع المادة المتفاعلة وبزمن قصير فإن تركيز المعقد المتكون سيصل إلى قيمة ثابتة مما يجعل إمكانية تطبيق تقريب الحالة المستقرة كما يلي :

$$\frac{d[ES]}{[dt]} = 0 = K_1[E][S] - K_{-1}[ES] - K_2[ES]$$

$$= K_1([E]_o = [ES])[S] - (K_{-1} + K_2)[ES]$$

وبعد استخراج قيمة [ES] نحصل على :

$$[ES] = \frac{K_1[E]_o\,[S]}{K_1\,[S] + K_{-1} + K_2} \qquad \ldots (7)$$

وفي التفاعل التالي :

$$E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow P + E$$

وبربط المعادلتين (7) , (2)

$$V_o = \frac{d[p]}{[dt]} = K_2[ES] = \frac{K_1 K_2[E]_o\,[S]}{K_1\,[S] + K_{-1} + K_2}$$

وبقسمة البسط والمقام على K_1 :

$$V_o = \frac{K_2[E]_o\,[S]}{\left(\frac{K_{-1}K_2}{K_1}\right) + [S]} = \frac{K_2[E]_o\,[S]}{K_m + [S]} \qquad \ldots (8)$$

حيث أن K_m هو ثابت ميخائيل يعرف بالعلاقة :

$$K_m = \frac{K_{-1} + K_2}{K_1} \qquad \ldots (9)$$

وبمقابلة المعادلات (8) , (5) نلاحظ أنهما يتشابهان حيث أن السرعة البدائية تعتمد على تركيز المادة المتفاعلة، وعلى وجه العموم فإن :

$K_m \neq K_s$ عندما يكون $K_2 << K_{-1}$

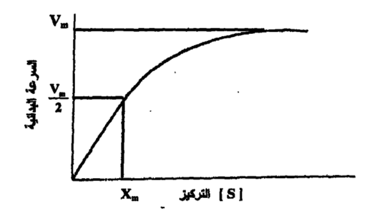
حيث إن معالجة العلماء توضح السرعة العظمى وكما هي موضحة تماماً في المعادلة (6) أي أن $\frac{V_m}{K_2} = [E]_o$. ولهذا يمكننا الآن إعادة كتابة المعادلة (8) حيث أن :

$$V_o = \frac{V_m [S]}{K_m + [S]} \quad \dots (10)$$

وعندما تكون $V_o = \frac{V_m}{2}$ وبربط هذه العلاقة مع المعادلـــة الســـابقة فـــإن المعادلة النهائية هي : $\frac{V_m}{2} = \frac{V_m [S]}{K_m + [S]}$

وبعد تبسيط هذه المعادلة فإن : $K_m = [S]$

أي أن قيم كل مـــن V_m , K_m يمكـــن تعينهمـــا مـــن الرســـم الموضـــح في الشكل التالي :



وعند رسم علاقة بين V_o مقابل [S] فإنها لا تكون مفيدة في تعيـــين V_m بسبب صعوبة تحديد مثل هذه القيمة . عند تراكيز مرتفعة من المواد المتفاعلة . لذا فإن هناك طريقة أكثر ملائمة توصل إليها وهي برسم $\frac{1}{V_o}$ مقابل $\frac{1}{[S]}$.

وعند قلب المعادلة (10) فإن :

$$\frac{1}{V_o} = \frac{K_m}{V_m [S]} + \frac{1}{V_m} \quad \dots (11)$$

ولكي نوضح ماذا يعني V_m , K_m . فإن السرعة العظمـــى تمثـــل أعظـــم سرعة يحصل عليها التفاعل أو السرعة عندما يكون تركيز الإنزيم الكلي موجـــودًا

في المعقد . وتبين إن الثابت الحركي K_2 (بوحدة S^{-1}) في المعادلة $V_m = K_2$ [E]$_o$ يسمى العدد الانقلابي Turnover Number . ويعرف هذا العدد بثابت سرعة التحفيز أي K_{cat} .

كما إن العدد الانقلابي للإنزيم هو عدد جزيئات المادة المتفاعلة المتحولة إلى المادة الناتجة بوحدة الزمن، وعندما يكون تركيز الإنزيم مشبعًا كليًا بجزيئات المادة المتفاعلة كما إن الأعداد الانقلابية يمكن قياسها للإنزيمات النقية فقط، أي عندما تكون $[E]_o$ معلومة .

وعلى الرغم من الصعوبات العملية في الحصول على الإنزيمات النقية أي أن $[E]_o$ غير معروفة . وهذا هو سبب تقدير فعالية الإنزيم بوحدة فعالية / ملجم بروتين (المسمات الفعالية النوعية) . أما بالوحدة الدولية فإن الفعالية يعبر عنها بكمية الإنزيم المسبب في تكوين مايكرومول ($1\mu_{mole}$) من المادة الناتجة ولكل دقيقة . كما إن الأعداد الانقلابية لمعظم الإنزيمات في حدود إلى 10^5 ثانية$^{-1}$. إنزيم Carbonic Anhydrase مثلاً هو الإنزيم المحفز لتميع Hydration ثاني أوكسيد الكربون أو تجفيف (إزالة الماء) Dehydration حامض الكربونيك .

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

حيث يمتلك هذا الإنزيم عددًا انقلابيًا كبيرًا $K_2 = 10^6$ ثا$^{-1}$) في 25مْ .
ولهذا فإن محلول $10^{-6}M$ من الإنزيم يستطيع تحفز ثاني أوكسيد الكربون والماء ولكل ثانية ولتكوين 1M من حامض الكربونيك ، أي أن

$$V_m = 1 \times 10^6\ s^{-1} \times 1 \times 10^{-6}\ M = 1MS^{-1}$$

دراسة حول انزيم : α – Chymotrypsin :–

لقد بينا سابقًا المعادلات الحركية للتفاعلات الإنزيمية ، وهنا في هذه الدراسة نوضح التفاعلات المحفزة بإنزيم α – Chymotrypsin لأن هذا الإنزيم

أكثر أهمية واكثر إيضاحًا من الإنزيمات الأخرى . وهـو مـن عائلـة إنزيمـات البروتينات القاطعة . ويمتلك هذا الإنـزيم وزنـا جزيئـا 24800 وهـو يحـوي على 246 حامض أميني، كما يتكون هذا الإنزيم في بنكرياس اللبائن .

ومن إحدى التفاعلات المحفزة بإنزيم α – Chymotrypsin هو التحلـل المائي لخلات بارانيتروفنيل p-Nitropenyl Acetate كما يلي :

$$\underset{NO_2}{\overset{OOCCH_3}{\bigcirc}} + H_2O \xrightarrow{\alpha\text{-Chymotrypsin}} \underset{NO_2}{\overset{OH}{\bigcirc}} + CH_3COO^- + H^+$$

ويمكن متابعة التفاعل بالطريقة الطيفية لأن مادة بارانيتروفينول الناتجة من التفاعل تمتص الضوء في منطقة تختلف عن امتصاص المادة المتفاعلـة . وعنـد رسم امتصاصية بارانيتروفينول (المقاسة عند 400nm) ضد الزمن نحصل على علاقة بيانية توضح أن التفاعل يحصل بمرحلتين :

الأولي تؤدي إلـى تحـرر بـارانيتروفينول بسـرعة، أمـا تركيزهـا فيعتمـد على تركيز الإنـزيم المسـتخدم . والثانيـة بطيئـة جـدًا تـؤدي أيضًـا إلـى تحرر المادة نفسـها (درجـة التفاعـل صـفر بالنسـبة للمـادة المتفاعلـة) . وهذا السلوك يؤدي إلى اقتراح إن عدد خطـوات التفاعـل تتكـون مـن اثنـين أي أن التفاعل يتبع الخطوات التالية :-

$$E + S \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} ES^- + P_1 \xrightarrow{k_3} E + P_2$$

حيـث أن P_1 هـو بـارانيتروفينول ، P_2 هـو أيـون الخـلات . أمـا المعقـد ES^- فهـو اسـتيل إنـزيم Acetyl Enzyme المتكـون مـن ارتبـاط مجموعة استيل مع الإنزيم برابطة تساهمية . وعند مقابلة هذا التفاعـل بالتحلـل المائي لخلات ثلاثي مثيل بارابيتروفنيل p-Nitropheny Trimethyl Acetate . بازانيتروفينول وخلات ثلاثي مثيل نلاحظ أن التفاعل الأخير يحدث بسرعة أبطـأ

بسبب التأثير التحشدي Steric Hindrance لمجموعة المثيل . وتحليل النتائج التي ينطبق عليها المنحني الناتج من العلاقة البيانية بين الامتصاص لمادة بارابيتروفينول والزمن يبدأ بالمعادلات التالية :-

$$[E]_o = [E] + [ES] + [ES]$$

$$\frac{d[P_1]}{[dt]} = K_2[ES] \qquad \frac{d[P_2]}{[dt]} = K_2[ES]$$

$$\frac{d[ES]}{[dt]} = K_2[ES] - K_3[ES]$$

ولما كان عدد مجاهيل هذه المعادلات خمسة هي: K_2 . K_3 . $[E]_o$ واثنان من الكيمات الثلاث التالية $[E]$, $[ES]$, $[ES]$ وعدد المعادلات هي أربع لذا نحتاج إلى معادلة إضافية خامسة . إن مثل هذه المعادلة يمكن الحصول عليها بفرض أن المرحلة الأولى هي خطوة توازن سريع أي أن :

$$E + S \underset{K_1}{\overset{K_{-1}}{\rightleftharpoons}} ES$$

وأن :

$$K_s = \frac{K_{-1}}{K_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

وإن هذه المعادلات من الممكن أن تتحقق صحة المنحني وأن نستخرج قيم الثوابت الحركية . أما النتائج المستحصلة فإنها توضح في الجدول التالي كذلك فإن :

$$K_{cat} = \frac{K_2 K_3}{K_2 + K_3}$$

الثوابت الحركية للتحلل المائي لمادة خلات ثلاثي مثيل بارانيتروفنيل بواسطة إنزيم α – Chymotrypsin وعند pH = 8.2 .

K_2	$0.37 \pm 0.11\ S^{-1}$
K_3	$(1.3 \pm 0.03) \times 10^{-4}\ S^{-1}$
k_s	$(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-3}\ M$
k_{cat}	$1.3 \times 10^{-4}\ S^{-1}$
K_m	$5.6 \times 10^{-7}\ M$

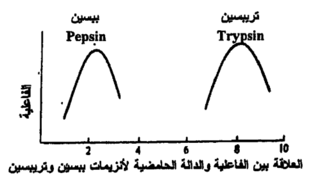
ولما كانت $K_2 >> K_3$ لذا فإن K_{cat} تساوي K_3 .

تأثير الدالة الحامضية في حركة التفاعلات الإنزيمية :

Effect of pH on Enzyme Kinetics :-

عند دراسة ميكانيكية الإنزيم يجب دراسة سرعة حركية التفاعل المحفز بالإنزيم وعند دوال حامضية pH مختلفة . إن فعالية العديد من الإنزيمات تتغير بالدالة الحامضية التي تفسر بتفكك مجموعات الحوامض أو القواعد في الإنزيم .

والتأثير لا يبدو مدهشاً لأن أكثر المواقع الفعالة تحوي مجموعات حامضية أو قاعدية ويبين الشكل التالي تأثير الدالة الحامضية في فعاليات الإنزيمات الهاظمة مثل التربسين Trypsin والببسين Pepsin . إن هذه الإنزيمات تمتلك فعالية قصوى عند دالة حامضية معنية تدعي الدالة المثلي (Optimum pH) .



العلاقة بين الفاعلية والدالة الحامضية لأنزيمات ببسين وتريبسين

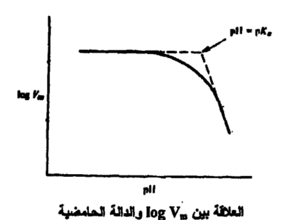
إن إنزيم الببسين يفرز في تجويف المعدة وعند دالة حامضية حوالي 2 . ومن ناحية أخرى فإن إفراز إنزيم التربسين في المعدة يكون في محيط قلوي وبدالة حامضية 8 . إن معظم الإنزيمات الفعالة في الخلايا تمتلك دالة حامضية مثلي مقاربة من مدى الدالة الحامضية التي تعمل بها الخلايا الاعتيادية .

وكمعالجة كمية لتأثير الدالة الحامضية في التفاعلات الإنزيمية المحفزة تكون برسم $\log V_m$ مقابل pH . دعنا الآن

وكحالة خاصة معالجة تفاعل إنزيمي يحتوي على مجموعة حامضية أحادية قابلة للتفكك .

يبين الشكل التالي كيفية الحصول على pK_a للمجموعة المتفككة . كذلك فإن pK_a ترجع إلى تواجد حامض أميني جانبي يكون المسئول عن الجزء الفعال وعمليًا فإن مثل هذا الموقف يكون أكثر تعقيدًا ومثل هذا التفسير البسيط يؤدي إلى أخطاء كثيرة .

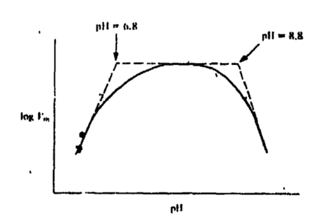
مثلاً إن pK_a للحوامض الأمينية تتأثر بالأوساط المحيطة وهي لا تتساوى مع pK_a للحوامض النقية . لقد وجد إن الفرق في قيمة pK_a هو بحدود 4 وحدات بين الحامض الأميني النقي ولنفس الحامض عندما يتواجد في البروتين .



العلاقة بين $\log V_m$ والدالة الحامضية

وعند وجود مجموعتين متفككتين على الجزء الفعال، فإن منحني الفعالية يكون على شكل منحني شبيه بالجرس Bell Shaped Curve وكالموضح في الشكل التالي . أما تفكك الإنزيم فيكون على النحو التالي :

$$EnH_2 \overset{pK_1}{\rightleftharpoons} EnH^- + H^+ \overset{pK_2}{\rightleftharpoons} E_n^{2-} + 2H^+$$



رسم $\log V_m$ مقابل pH لتفاعل يعمل تحت تأثير أنزيم Chymotrypsin
حيث يعمل علي تحلل N – استيل – تربتوفان – أميد

والشكل يبين العلاقة بين $\log V_m$ والدالة الحامضية (pH) للإنزيم N Acetyl Chymotrypsin ولقد وجد في دراسات أخرى أن فعالية هذا الإنزيم تعزي إلى تواجد مخلفات سيرين Serine Residue في الجزء غير الفعال . على أية حال فإن الشكل يؤيد تواجد مجموعتين متفككتين بقيم pK_a هي 6.8 , 8.8 تؤثران على فعالية إنزيم Chymotrypsin . ولما كانت pK_a لمجموعة أميدزول الهستدين 7 Imidazole Group of Histidine .

هذا أدى إلى الشك بتواجد مجموعة الهستدين في الجزء غير الفعال . كذلك فإن دراسات أخرى أثبتت صحة هذا القول . أما المجموعة المتفككة الأكثر قاعديًا ($pK_a = 8$) فإنها من المحتمل أن تسبب إزالة بروتون Deprotanation لمجموعة الفا أمينو لحامض الاسبارتيك Amino Group of Aspartic Acid .

تأثير الحرارة في التفاعلات الإنزيمية :

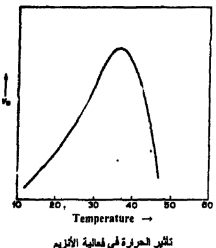
Effect of Temperatures on Enzymic Reactions : -

إن سرعة التفاعلات الإنزيمية بمدى حراري يتراوح بين 0° C إلى

50° C تزداد أولاً ثم يعقبها انخفاض بزيادة درجة الحرارة . إن سرعة التفاعل العظمى تكون عند درجة الحرارة المثلي وكما هو موضح في الشكل التالي . ولأجل توضيح الشكل فإننا نقول :

1- إن زيادة السرعة تكون بسبب زيادة درجة الحرارة . وتستمر هذه الزيادة بالسرعة إلى أن تصبح عظمى .

2- عند الوصول إلى السرعة العظمى نلاحظ انخفاضًا مستمرًا في السرعة بزيادة درجة الحرارة بسبب تحول المادة الإنزيمية إلى شكل غير فعال، أو بسبب التحول في الصفات الطبيعية للإنزيم **Denaturation of Enzyme** . إن معظم البروتينات أو الإنزيمات تكون حساسة لدرجة الحرارة حيث يحصل لها تغير في الصفات الطبيعية عند وصولها إلى **0 – 50 C** .



تأثير الحرارة في فعالية الأنزيم

وهذا هو سر فقدان هذه المركبات فعاليتها عند وصولها إلى هذا المدى من الحرارة وهناك عدد قليل من الإنزيمات المقاومة لدرجات الحرارة حيث تبقى محافظة على فعاليتها في مدى حراري من **60 C** إلى **100 C** إن مثل هذه الإنزيمات تعد ذات استقرار غير طبيعي .

أما درجة الحرارة المثلي للإنزيم فإنها لا تعني شيئًا ما لم يتم معرفة زمن التعرض الحراري للإنزيم فضلاً عن معرفة مكونات الوسط الحاوي على الإنزيم كالدالة الحامضية والشدة الأيونية . ولأجل دراسة حركية التفاعل الإنزيمي ينبغي دراسة مسبقة لتأثير الحرارة في الإنزيم الذي يشمله التفاعل .

الباب العاشر
حركية التفاعلات الحفزية والأيونية

الباب العاشر

حركية التفاعلات الحفزية والأيونية

(Kinetics of Ionic and Catalytic Reactions)

أولاً : التفاعلات المحفزة :

بدأت فكرة استخدام الحفازات أي العوامل المساعدة منذ زمن طويل وبالتحديد منذ بداية القرن التاسع عشر عندما اكتشف بعض الباحثين بأن سرعة التفاعل تتأثر عند إضافة مواد معينة إلى خليط التفاعل دون أن يتغير تركيب تلك المواد في نهاية التفاعل، فمثلاً تزداد سرعة تحول النشا إلى سكريات عند إضافة حامض معين، وتزداد سرعة تفكك الكحول أوبيروكسيد الهيدروجين عند إضافة فلز أو أكسيد فلز معين بينما تزداد سرعة تكون الأمونيا في حالة وجود فلز من نوع آخر وهكذا .

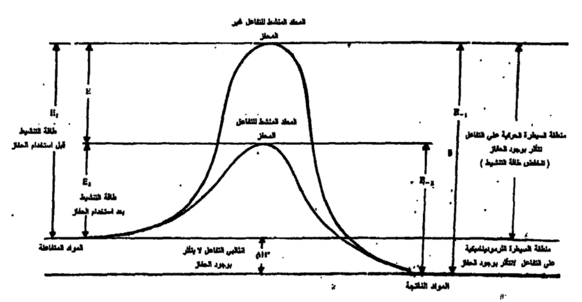
وتعد المواد المحفزة مهمة جدًا من الناحية الصناعية، حيث أنها تستخدم لزيادة كفاءة تفاعل معين وتقلل من التكلفة الإجمالية للمصنوعات . وعليه فإنه ليس غريبًا أن يخصص الوقت الكثير والمبالغ الطائلة من أجل اكتشاف حفاز جديد يخدم تفاعل ما بصورة أفضل .

وتبين أن الخاصية الرئيسية لدور الحفازات هي زيادة معدل سرعة التفاعل الكيميائي في كلا الاتجاهين الأمامي والعكسي دون التأثير على موضع التوازن الكيميائي، ومن الضروري هنا التأكيد على أن الحفاز لا يؤثر إطلاقًا على ديناميكية التفاعل الحرارية بأي شكل من الأشكال ، فلا يتأثر انثالبي التفاعل ، ولا تتغير طاقة جيبس التابعة له ولا أية كمية ثرموداينمكية أخرى .

ونجد أن دور الحفاز يكون للتعجيل فقط من سرعة التفاعل والوصول إلى موضع الاتزان الخاص به عند درجة حرارية معينة وبزمن قصير جدًا مقارنة بالفترة الزمنية اللازمة دون استخدام الحفاز وهكذا، يكون من الممكن، في حالة وجود الحفاز، إجراء تفاعلات معينة وبسرع مقبولة على الرغم من أن الخواص الثرموداينمكية لذلك التفاعل لا تسمح بذلك .

فمثلاً في حالة تكوين الأمونيا أي تفاعل هابر ، فإن وجود الحفاز لا يؤثر إطلاقًا على قيمة ثابت الاتزان للتفاعل ولكنه يعجل من سرعة الوصول إلى موضع الاتزان . حيث أن تكون الأمونيا تفاعل طاردللحرارة وعليه فإنه من المفضل في حالة عدم وجود الحفاز إجراؤه في درجات حرارية منخفضة .

غير أن وجود الحفاز يقلل من أهمية هذه المشكلة وبالتالي يمكن إجراء التفاعل بدرجات عالية وقد وجد أن إجراء التفاعل بدرجة 450 مئوية ذو مردود اقتصادي جيد . يتبين لنا مما تقدم أن الحفازات تقوم بدور حركي وليس ثرموداينمكي على التفاعل ويمكن توضيح ذلك في الشكل التالي :



مخطط لسير التفاعل يوضح التأثير علي حركية التفاعل عند استخدام حفاز معين

فإذا كانت E_1 ، E_{-1} هي طاقات التنشيط للتفاعل غير المحفز في كلا الاتجاهين وأن E_2 و E_{-2} هي طاقات التنشيط للتفاعل المحفز في كلا الاتجاهين أيضًا وإن E هي مقدار الانخفاض بطاقة التنشيط نتيجة استخدام الحفاز فإن :

$$E_2 = E_1 - E \quad , \quad E_{-2} = E_{-1} - E$$

أي أن كلاً من طاقات التنشيط للتفاعل في الاتجاهين الأمامي والعكسي تنخفضان بنفس الكمية نتيجة استخدام الحفاز .

ومن الضروري جدًا الإشارة إلى أن هناك بعض المواد الكيميائية التي تقلل من سرعة تفاعل ما تسمي هذه المواد بالحفازات السالبة . ونرى أن الميكانيكية التي تسلكها الحفازات السالبة تختلف كليًا عن تلك التي تسلكها الحفازات ، حيث أن الحفازات السالبة تقلل من سرعة التفاعل عن طريق التنافس مع ذلك التفاعل أو مع المعقد الوسطي المتكون، وبالتالي فإن الحفازات السالبة تستهلك في نهاية التفاعل على عكس الحفازات التي تبقى محافظة على تركيبها وتركيزها عند انتهاء التفاعل .

<u>أقسام التفاعلات المحفزة :</u>

تقسم التفاعلات المحفزة بصورة عامة إلى صنفين رئيسين هما :-

<u>1- التفاعلات المحفزة المتجانسة :</u>

وهي التي يكون فيها الحفاز بنفس الطور الذي يجري فيه التفاعل فإذا كان التفاعل سائلاً فإن الحفاز يجب أن يكون مادة سائلة أيضًا . ولا تتأثر سرعة التفاعل عند زيادة المساحة السطحية أو حجم المفاعل .

<u>2- التفاعلات المحفزة غير المتجانسة :</u>

في هذا النوع من التفاعلات يكون الخفاز في طور مختلف عن المواد المتفاعلة، وعلى العموم يكون الحفاز مادة صلبه بينما تكون المواد المتفاعلة في

طور سائل أو غازي . وقد يكون لحجم المفاعل أو مساحته السطحية دور مهم في التحكم بسرعة التفاعل .

أولاً : التفاعـــلات المحفزة المتجانسة :

أ- تفاعلات الطور الغازي :

في هذه الحالة يكون الحفاز غـازًا وكـذلك المـواد المتفاعلـة، وكمثـال علـى ذلـك أكسـدة أول أوكسـيد الكـاربون الـذي يجـري بمسـاعدة ثنـائي أوكسيد النتروجين وكما يأتي .

$$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO \quad , \quad NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO$$

ب- تفاعلات الطور السائل :

هناك عدد من التفاعلات التي تحدث في المحاليل وتحفز بحفـاز سـائل، وفي الحقيقة فإن غالبية هذا النوع من التفاعلات يجـري فـي وسـط حامضـي أو قاعدي وعليه يمكـن تسـمية حفـز هـذا النـوع مـن التفـاعلات بـالحفز الحامضي – القاعدي . فمثلاً التحلل المائي للاستر والكثير من تفاعلات التفكك أو الارتباط أو إعادة الترتيب الجزيئي تجري في محيط حامضي أو قاعدي .

ويمكن أن يعرف الحامض **HA** لتفاعل معـين علـى أنـه المـادة التـي لها القابلية على إعطاء البروتون في محيط مائي :

$$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$$

أما القاعدة فيمكن تعريفها هي بالأخرى علـى أنهـا المـادة التـي لهـا القابلية على اكتساب البروتون من محيط مائي : $A^- + H_2O \rightarrow HA + OH^-$

تسـمى الأحمـاض والقواعـد المعرفـة بهـذه الطريقـة بأحمـاض أو قواعـد لـوري – برونشـتد. فـإذا وجـدنا مـادة معينـة **S** لهـا القابليـة بوجـود حفـاز حامضـي أو قاعـدي أو كليهمـا فـإن سـرعة التفاعـل سوف تكون :

$$r = k_{cat} [S] \quad ... (1)$$

حيث أن k_{cat} تمثل ثابت معدل السرعة للتفاعل المحفز، ويمكن قياسه عمليًا في محلول ذو قوة أيونية ثابتة وعلى مدى واسع من الحامضية، وهو عبارة عن :-

$$k_{cat} = k_0 + k_{H+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-] + k_{HA} [HA] + k_{A^-} [A^-] \quad ...(2)$$

حيث أن k_0 تمثل ثابت معدل السرعة للتفاعل غير المحفز، وإن k_H^+ ، k_{OH}^- ، k_{HA} و k_{A^-} تمثل ثابت معدل السرعة المحفز للمجموعة المشار إليها في كل واحدة منهم .

ويقسم الحفز الحامضي أو القاعدي للتفاعلات إلى قسمين رئيسيين هما :-

1- الحفز النوعي للحامض – قاعدة .

2- الحفز العام للحامض – قاعدة .

أولاً : الحفز النوعي للحامض – قاعدة :-

في هذا النوع من التفاعلات . تتناسب السرعة مع تركيز كل من أيونات H_3O^+ و OH^- الموجودة في المحلول، وهي حالة خاصة من حوامض أو قواعد لوري – برونشتد، وفي هذه الحالة يكون إما k_H^+ أو k_{OH^-} أو كليهما أكبر بكثير من k_{HA} و k_{A^-} المذكورة في المعادلة (2) وعليه فإن هذه المعادلة سوف تختزل إلى :

$$k_{cat} = k_0 + k_H^+ [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-] \quad ... (3)$$

فإذا كان التفاعل محفزًا بالحامض فقط فإن المعادلة (3) سوف تختزل إلى :

$$k_{cat} = k_0 + k_H^+ [H_3O^+] \quad ... (4)$$

وبنفس الطريقة إذا كان التفاعل محفزًا بالقاعدة فقط فإن المعادلة (3) سوف تصبح :

$$k_{cat} = k_0 + k_{OH^-} [OH^-] \quad ... (5)$$

وفي حالة أن التفاعل يجري في محلول ذو حامضية عالية جدًا وعند ذلـــك فإن المعادلة (4) سوف تختزل إلى :

$$k_{cat} = k_{H^+} [H_3O^+] \qquad ... (6)$$

وذلك لأن k_o سوف تكون قليلة جدًا مقارنة بـــــ $k_{H+} [H_3O^+]$ ولأجـــل تبسيط المعادلة (6) تؤخذ الصيغة اللوغاريتمية لها :

$$\log k_{cat} = \log k_{H+} + \log [H_3O^+]$$

أو أن : (7) ...

$$\log k_{cat} = \log k_{H+} - pH$$

وبذا يتغير ثابت معدل السرعة المحفز مع تغير الحامضية . ويكون تغيـــر الدالة $\log k_{cat}$ مع الحامضية pH خطيًا وبانحدار مقداره (-1) .

وبنفس الطريقة تختزل المعادلة (5) في المحيط القاعدي القوي لتصبح :

$$K_{cat} = k_{OH^-} [OH^-] = k_{OH^-} \frac{k_w}{[H_3O^+]} \qquad ... (8)$$

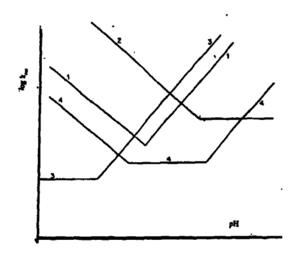
حيث أن K_w تمثل حاصل الضرب الأيوني للماء . وبالتالي فإن الصـــيغة اللوغاريتمية للمعادلة (8) سوف تكون :

$$\log k_{cat} = \log k_{OH^-} - K_w + pH \qquad ... (9)$$

وتكون العلاقة البيانية بين $pH, \log k_{cat}$ خطية أيضًا وبانحدار مقدار (+1) .

وعنـــد المنطقـــة الوســـطى للحامضـــية pH فـــإن $\log k_{cat}$ لا تتـــأثر بأي مـــن $[H_3O^+]$ أو $[OH^-]$ وبالتـــالي فـــإن k_{cat} تعتمـــد علـــى k_o ولـــيس على الحامضية أنظر المعادلة (3) .

ويبين الشكل التالي كيفية تأثير الحامضية pH على الحفز النوعي للحامض أو القاعدة على التفاعلات المختلفة .



تأثير pH على السرعة لبعض التفاعلات المحفزة .

1- **التحلل المائي للاستر ويتأثر بالحفز الحامضي والقاعدي معًا ولا يمكن إجراء التفاعل بدون حفاز .**
2- **تحويل السكر، ويتحفز بالحامض فقط ويمكن إجراء التفاعل بدون حفاز .**
3- **تكاثف الدول لمادة الأسيتالديهايد وتتحفز بالقاعدة فقط ويمكن إجراء التفاعل بدون حفاز .**
4- **تحول دوران الجلوكوز الذي يتأثر بالحامض أو القاعدة ويمكن إجراء التفاعل بدون حفاز .**

ثانيًا : الحفز العام للحامض – قاعدة :-

يمثل هذا النوع من الحفز التفاعلات التي تتأثر بجميع أحماض أو قواعد لوري برونشتد الموجودة في المحلول إذا كانت حامضية المحلول ثابتة تمامًا لدرجة أن سرعة التفاعل لا تتأثر بأي من أيونات H_3O^+ أو OH^- أي أن قيم كل من k_{H^+} و k_{OH^-} تكون كميات قليلة ومهملة وأن المحلول ذو قوة أيونية ثابتة فإن السرعة عندئذ، لكثير من التفاعلات، سوف تعتمد على تركيز كل من الحامض غير المتفكك HA والقاعدة المرافقة له A^- .

فإذا فرضنا أن التفاعل لا يحدث في محيط غير محفز أي k_o تكون مهملة ، فإن المعادلة (2) سوف تختزل في هذه الحالة إلى :-

$$k_{cat} = k_{HA}\,[\,HA\,] + k_{A^-}\,[\,A^-\,] \qquad \ldots (10)$$

ولكي يتم حساب قيم كل من ثوابت السـرعة k_{HA} و k_{A^-}، تـتم دراسـة حركية تفاعل ما في محلولين مختلفين في الحامضـية علـى أن تكـون النسـبة ($[HA]/[A^-]$) ثابتة في المحلول الأول وقيمتها مثلاً X_1، وبـالتعويض عـن قيمة $[A^-]$ في المعادلة (10) في كل حالة سوف ينتج :

$$1)\ k_{cat} = k_{HA}[HA] + k_{A^-}\frac{[HA]}{X_1} = (k_{HA} + k_{A^-}/X_1)[HA] \qquad \ldots (11)$$

$$2)\ k_{cat} = k_{HA}[HA] + k_{A^-}\frac{[HA]}{X_1} = (k_{HA} + k_{A^-}/X_2)[HA] \qquad \ldots (12)$$

وبـذا يمكـن رسـم العلاقـة البيانيـة بـين k_{cat} و $[HA]$ للمحلـول الأول المثبتـة حامضـية بالكميـة المعلومـة X_1، خطًـا مسـتقيمًا ذو انحـدار مقـداره ($k_{HA} + k_{A^-}/x_1$) . وبـنفس الطريقـة يـتم رسـم العلاقـة البيانيـة للتفاعل الذي أجرى في المحلول الثاني ذو الحامضية المحددة بالكمية X_2 لنحصـل على انحدار قيمته ($k_{HA} + k_{A^-}/x_2$) . ومـن خـلال قـيم هـذين الانحـدارين نتم حساب قيم كل من المجهولين k_{HA} و k_{A^-} .

وهكذا وباستخدام هذه الطرق المختلفة للحفز النوعي والحفز العـام يمكـن استخراج قيم جميع ثوابت السرعة الخمسة المذكورة في المعادلـة (8)، وبالتـالي يمكن حساب القيمة الحقيقية لثابت معدل سرعة التفاعل المحفز k_{cat} عنـد درجـة حرارية ثابتة و pH ثابتة أيضًا .

ثانيًا : التفاعلات المحفزة غير المتجانسة :-

هناك العديد من التفاعلات المحفزة التي تحدث على الحدود الفاصلة بـين طورين مختلفين مثل السطح الفاصل بين صلب وغاز أو بين صلب وسائل . وعلى

العموم تعمل المادة الصلبة في هذا النوع من التفاعلات عمل الحفـاز، وحيـث أن السرعة تعتمد على تركيز المادة المتفاعلة الملامسة لسطح المادة الصلبة ، فإنه من الضروري في هذه الحالة أن تكون المادة الصلبة ذات مساحة سطحية كبيرة لكـي تساعد أكبر كمية ممكنة من المادة المتفاعلة على ملامستها في آن واحد .

وهناك العديد من التفاعلات الصناعية التي تجري في الطور الغازي ويـتم تحفيزها بواسطة الحفازات الصلبة منها :

1- تحضير الأثيلين من الأيثانول .

$$C_2H_5OH \xrightarrow[300\,^\circ C]{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$$

2- تحضير كلوريد الفنيل من الأستيلين .

$$CH \equiv CH + HCl \xrightarrow[200\,^\circ C]{HgCl_3} CH_2 = CHCl$$

3- تحضير الستايرين من أثيل البنزين .

$$ArC_2H_5 \xrightarrow[650\,^\circ C]{Fe_2O_3} ArCH = CH_2 + H_2$$

كما تعتمد ميكانيكية هذه التفاعلات على النظرية التـي وضـعها العـالم لانجماير والتي اقترح من خلالها أن يتم التفاعل وفق الخطوات الآتية :

1- انتقال جزيئات الغاز المتفاعل إلـى سـطح الحفـاز بطريقـة الحمـل أو الانتشار .

2- امتزاز جزيئات الغاز المتفاعل على السطح . وتتم هذه العملية إما بارتباط كيميائي قوي بين الغاز وسطح الحفاز ويسمى بالامتزاز الكيميائي، ويكون من الصعب على المادة المتفاعلة في هذه الحالة مغادرة سطح الحفـاز . أو يتم الامتزاز عن طريق جذب جزيئات الغاز على سطح الحفـاز بواسـطة قوي فاندرفالز الضعيفة، ويسمى في هذه الحالـة بـالامتزاز الفيزيـائي ، ويكون من السهل على جزيئات الغاز مغادرة السطح في هذه الحالة .

3- يتم بعد ذلك حصول التفاعل أما بين الجزيئات الممتزة مع بعضها أو بين الجزيئات الممتزة من جهة والجزيئات غير الممتزة، الموجودة في الطور الغازي، من جهة أخرى .

4- مغادرة جزيئات الناتج لسطح الحفاز .

5- انتقال جزيئات الغاز الناتج بعيدًا عن منطقة السطح بواسطة طريقة الحمل أو الانتشار .

ثالثًا : التفاعلات الانزيمية المحفزة :

من المعلوم أن غالبية التفاعلات داخل جسم الكائن الحي تجري عن طريق الحفز بواسطة جزيئات بروتينية غروية تسمى الإنزيمات . وتعد بعض الإنزيمات مواد غير نشطة ما لم تحتوي في تركيبها على مجموعة تكميلية تعد ضرورية التنشيط ذلك الإنزيم، أما القسم الأخر من الإنزيمات فهو غير فعال إطلاقًا ما لم يكن إلى جانبها جزيئة عضوية معقدة تسمي بالإنزيم المساعد (Coenzyme) .

وتعد الإنزيمات حفازات بيولوجية ضرورية لإجراء التفاعلات داخل جسم الكائن الحي، وعلى الرغم من أن الحفز بواسطة الإنزيمات يعد من تفاعلات الحفز المتجانس، لأن الإنزيمات ذائبة في محيط خلية الكائن الحي ، إلا أن تسلك سلوك التفاعلات غير المتجانسة .

وذلك لأن جزيئة الإنزيم جزيئة كبيرة نسبيًا، وتدخل ضمن المحاليل الغروية وبالتالي فإن سلوكها الحركي يقترب من سلوك الحفازات الصلبة في المحاليل، ولهذا فالحفز بواسطتها يسمي بالحفز الغير المتجانس الدقيق .

وهناك آلاف من الإنزيمات في الطبيعة، وقد عزلت وشخصت عدة مئات منها، وغالبًا ما يكون كل منها متخصصًا بتفاعل معين لدرجة دقيقة، فمثلاً إنزيم

اليوريز يحفز التحلل المائي لليوريا بدرجة عالية من الكفاءة والدقة غير أنه لا يؤثر إطلاقًا على تفاعلات أخرى تجري في نفس المحيط .

كما أن التفاعلات المحفزة بواسطة الإنزيمات تفاعلات سريعة وتقتضي دراستها تقنية خاصة، وفي الحقيقة فإن الدراسات الحركية الخاصة بالإنزيمات صعبة جدًا بسبب صعوبة الحصول على إنزيم نقي فضلاً عن أن الميكانيكية التي تجري بموجبها التفاعلات معقدة جدًا . وعلى الرغم من ذلك فقد تمت دراسة عدد غير قليل من تفاعلات الحفز بالإنزيمات .

ويعد هذا النوع من التفاعلات من الرتبة الأولى بالنسبة للإنزيم، **E** ، ومن الرتبة الأولى أيضًا بالنسبة للمادة المتفاعلة المحفزة بواسطة الإنزيم (**Substrate, S**) . وذلك من حالة استخدام تراكيز ابتدائية منخفضة للمادة المتفاعلة **S** أي أن مجمل التفاعل يكون من الرتبة الثانية، لذا فإن السرعة في هذه الحالة تعتمد على التركيز الابتدائي للمادة **S** . ولأن التراكيز قليلة ، فإن السرعة أيضًا تكون منخفضة .

ويزداد معدل سرعة التفاعل كلما ازداد التركيز الابتدائي للمادة **S** وتتجه السرعة نحو القيمة القصوى لها عند استخدام تراكيز ابتدائية عالية وتكون كمية ثابتة وتتحول عندئذ رتبة التفاعل إلى الرتبة الأولى الوهمية . ويمكن تفسير المعلومات السابقة أعلاه بواسطة الميكانيكية التي وضعها كل من العالمين ميكاليس ومنتن، حيث يعتقد أن المادة المتفاعلة **S** تتحفز أولاً من قبل الإنزيم **E** لتكون معقدًا معينًا، **ES** .

وهذا الأخير إما أن يتحلل في تفاعل عكسي إلى المواد المتفاعلة أو أن يتجه نحو إعطاء الناتج وتحرير الإنزيم ليبدأ دورة أخرى من جديد . أن هذه الميكانيكية تشبه إلى حد كبير ميكانيكية ليندمان التي وضعت للتفاعلات الأحادية الجزيئية . ويمكن تمثيلها بالمعادلات الآتية :

$$1.\ E + S \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} ES \qquad 2.\ ES \xrightarrow{k_2} Products + E$$

حيث أن k_1 تمثل ثابت معدل السرعة لتكوين المعقد .

k_{-1} تمثل ثابت معدل السرعة للتفاعل العكسي .

k_2 تمثل ثابت معدل السرعة لتفكك المعقد معطيًا الناتج .

لأجل الحصول على معادلة سرعة التفاعل ، يمكن تطبيق فرضية حالة الاطراد على المعقد الوسطي المتكون ES .

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E][S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] = 0 \qquad \ldots (13)$$

$$\therefore [ES] = \frac{k_1 [E][S]}{k_{-1} + k_2} \qquad \ldots (14)$$

حيث أن [E] تمثل تركيز الإنزيم الحر غير المرتبط مع المادة S ، ونظرًا لأن الخطوة الأولى في الميكانيكية خطوة عكسية ، فإنه من غير الممكن قياس تركيز الإنزيم الحر بصورة مطلقة .

فإذا كان التركيز الابتدائي للإنزيم هو $[E_0]$ فإن :

$$[E] = [E_0] - [ES] \qquad \ldots (15)$$

وفي هذه الحالة يمكن التعويض عن قيمة [E] في المعادلة (15) لنحصل على :

$$[ES] = \frac{k_1 [S][E_0] - [ES]}{k_{-1} + k_2} \qquad \ldots (16)$$

وفي حالة فتح الأقواس وإعادة الترتيب للمعادلة (15) يمكن الحصول على :

$$[ES] = \frac{k_1 [E_0][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \qquad \ldots (17)$$

وحيث أنه يمكن تمثيل معدل سرعة التفاعل بالمعادلة الآتية :

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] \qquad \ldots (18)$$

فإن التعويض عن قيمة [ES] في هذه المعادلة سوف يؤدي إلى :

$$r = \frac{k_1 k_2 [E_0][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} \quad \ldots (19)$$

وعند قسمة كلاً من البسط والمقام في المعادلة (19) على k_1 نحصل على :

$$r = \frac{k_2 [E_0][S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} \quad \ldots (20)$$

حيث أن :

$$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = k_m \quad \ldots (21)$$

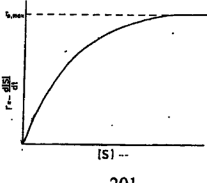
ويدعي k_m ثابت ميكاليس وبالحقيقة فإنه يمثل مقلوب ثابت التوازن للمعادلة (14) ، أنظر المعادلة (22)

$$K_{eq} = \frac{[ES]}{[E][S]} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} = \frac{1}{k_m} \quad \ldots (22)$$

وهكذا يمكن كتابة المعادلة (20) بالشكل الآتي :

$$r = \frac{k_2 [E_0][S]}{k_m + [S]} \quad \ldots (23)$$

تمثل [S] في هذه المعادلة تركيز المادة المحفزة المتفاعلة عند بداية التفاعل أو عند أية لحظة زمنية أخرى . وتتأثر السرعة بتغير تركيزها ، فتنخفض عند استخدام تراكيز منخفضة ، وتصل إلى السرعة القصوى عند استخدام التراكيز العالية، أنظر الشكل التالي :



ويمكن تفسير سلوك التفاعل، حسب المعادلة (23) في حالة استخدام تراكيز مختلفة للمادة المتفاعلة المحفزة، S ، فعندما يكون تركيز المادة [S] منخفضاً فإن $[S] << k_m$ وبذا يمكن إهمال [S] من مقام المعادلة (23) ، ومن بعد فإن المعادلة (23) سوف تختزل إلى :

$$r = \frac{k_2}{k_m} [E_o][S] \qquad \dots (24)$$

وبذلك فإن التفاعل يسلك سلوكًا من الرتبة الأولى بالنسبة للمادة S . أما عندما يكون تركيز المادة [S] عاليًا فإن $k_m << [S]$ ، وبذا تصل السرعة إلى أقصى قيمة لها وتكون ثابتة ولا تتأثر حينئذ بزيادة التركيز، أي أن المعادلة (23) سوف تختزل إلى :

$$r_{max} = k_2 [E_o] \qquad \dots (25)$$

وكما هو واضح من خلال الشكل السابق فإن رسم العلاقة البيانية بين معدل السرعة وتركيز المادة S تعطي خطًا منحنيًا قد يصعب من خلاله التعرف على سلوك التفاعل بصورة دقيقة، لذا فمن المفضل تحوير المعادلة (23) من أجل التمكن من تتبع التفاعل بصورة أفضل والحصول على الثوابت الحركية بصورة أدق، فإذا أخذنا مقلوب هذه المعادلة فسوف يكون بالشكل الآتي :

$$\frac{1}{r} = \frac{k_m + [S]}{k_2 [E_o][S]} \qquad \dots (26)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{k_m}{k_2 [E_o][S]} + \frac{1}{k_2 [E_o]} \qquad \dots (27)$$

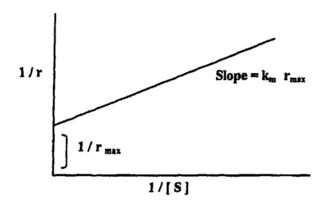
وحيث أن $r_{max} = k_2 [E_o]$ لذا فإن المعادلة (27) سوف تكون الصيغة الآتية :

$$\frac{1}{r} = \frac{k_m}{r_{max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_{max}} \qquad \dots (28)$$

وهذه المعادلة من الدرجة الأولى ،

وهكذا فعند رسم العلاقة البيانية بين $\frac{1}{r}$ و $\frac{1}{[S]}$ يمكن الحصول على خط مستقيم ذو انحدار مقداره $\frac{k_m}{r_{max}}$ وتقاطع مع المحور الصادي قيمته $\frac{1}{r_{max}}$.

وبذا يمكن حساب كل من r_{max} ، k_m من خلال الرسم البيـاني، وتسـمى المعادلة (28) بمعادلة لاين ويفر – بيرك نسبة إلى العالمين اللذين استخدماها فـي حساباتهما لاستخراج قيمة ثابت ميكاليس k_m .



ثانيًا : التفاعلات الأيونية :–

إن التفاعلات بين الأيونات في المحاليل سريعة جـدًا ويصـعب قياسـها بالطرق التقليدية، وفي هذه الحالة يتطلب قياس السرعة استخدام بعـض الطـرق المتقدمة، مثل طرق الانسـياب وغيرهـا فمـثلاً، فـي حالـة مـزج حـامض قوي وقاعدية قوية فإن التفاعل بينهما سوف يكون سريعًا جدًا ، ويعد هذا التفاعـل $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ واحدًا من أسرع التفاعلات المعروفة حيـث أن ثابـت معدل سرعته هو : $k = 1.4 \times 10^{11} / mol^{-1}\ s^{-1}$

أي أن عمر النصف لهذا التفاعل في حالة مزج مول واحد من كـل مـن المواد المتفاعلة سوف يكون : $t_{1/2} = 7.1 \times 10^{-13}\ s$ وهو زمـن قصـير جـدًا

ويصعب قياسه بسهولة . ومع ذلك فإن هناك العديد من التفاعلات الأيونية ذات السرعة البطيئة والتي يمكن قياسها بالطرق العادية داخل المعمل ، وهذه التفاعلات تشمل في الغالب كسر أو تكوين الروابط التساهمية لبعض الجزيئات مثل التفاعل بين :

$$CH_3Br + Cl^- \rightarrow CH_3Cl + Br^-$$

والذي يكون عمر نصف أكثر من 20 دقيقة عند استعمال 0.1 مولاري كتركيز ابتدائي . وتتأثر سرعة التفاعلات الأيونية بعوامل عديدة، يتعلق قسم منها بالطرق المستخدمة لقياس السرعة، ويتعلق القسم الأخر بطبيعة التفاعل نفسه والمحيط الذي يجري به ذلك التفاعل .

العوامل المؤثرة على معدل سرعة التفاعل الايوني :-

أولاً: طبيعة المذيب المستخدم في التفاعل :-

تعد القوى الكهروستاتية المتبادلة في التفاعل الأيوني أحد المصادر المهمة لطاقة التنشيط الحرة للتفاعل $\Delta G^{\neq}$ ، فهي مقياس جيد لتغير الطاقة الحرة بين المواد المتفاعلة والناتجة . لذا فإن مساهمة القوى الكهروستاتية في الطاقة الحرة سوف يعتمد على شكل وتركيب المعقد المنشط المتكون، فضلاً عن تأثير تلك القوى على جزيئات المذيب المحيطة بالمعقد المنشط .

كما إن الصيغة الثرموداينمكية لثابت معدل سرعة التفاعل حسب نظرية المعقد المنشط هي :

$$k_r = \frac{kT}{h}\, e^{-\Delta G_0^{\neq}/RT} \qquad \ldots (29)$$

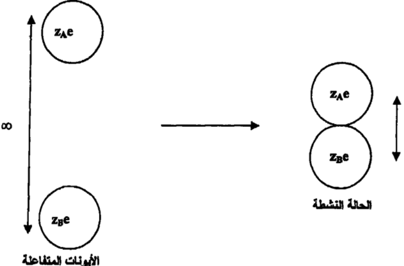
يمكن تقسيم $\Delta G_0^{\neq}$ ، في التفاعلات الأيونية، إلى ثلاثة أجزاء رئيسية وعلى النجو الآتي :

$$\Delta G_0^{\neq} = \Delta G_1^{\neq} - \Delta G_2^{\neq} - \Delta G_3^{\neq} \qquad \ldots (30)$$

حيث أن $\Delta G_1^{\neq}$ تمثل طاقة التنشيط الحرة في غياب جميع المؤثرات الكهروستاتية، وأن $\Delta G_2^{\neq}$ تمثل طاقة التنشيط الحرة نسبة إلى التأثير الكهروستاتي بين المواد المتفاعلة بينما تمثل $\Delta G_3^{\neq}$ ، طاقة التنشيط الحرة نسبة إلى التأثير الكهروستاتي على جزيئات المذيب المحيطة بالمواد المتفاعلة .

وحتى يمكن تبسيط هذه الفكرة تصور، وجود أيونين في مذيب غير موصل للكهربائية ذو ثابت عزل محدد مقداره ε وإن شكل هذين الأيونين كروي، وأنصاف أقطارهما r_A , r_B ويحملان شحنات مقدارها z_A , e و z_B , e (حيث أن e تمثل الشحنة الالكترونية، بينما z_A و z_B تمثل أرقام تلك الشحنات على الأيون (موجبة أو سالبة) .

وتكون المسافة التي تفصل بين الأيونين المتفاعلين، في بداية التفاعل، كبيرة جدًا لا نهائية ، وكما هو موضح في الشكل التالي، ونتيجة للقوى الكهروستاتية فسوف يقتربان من بعضهما لتكوين المعقد المنشط . وهذا الأخير سوف يكون على شكل كرتين ملتصقتين .



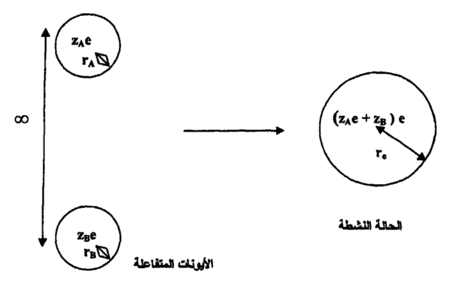
أما نصف قطره، d_{AB} ، فيكون مساو لمجموع أنصاف أقطار الأيونين ($r_A + r_B$) . وحسب هذه النظرية فإنه يمكن التعبير

عن ثابت معدل السرعة، k_r ، لتفاعل في مـــذيب ذو ثابـــت عـــزل معـــين $\in$ ، بالعلاقة الآتية :

$$\ln k_r = \ln k_o - \frac{Z_A Z_B e^2}{\in d_{AB} kT} \qquad \dots (31)$$

حيث أن k_o تمثل ثابت السرعة في وسط ذو ثابت عـــزل لا نهـــائي، وإن التفاعل يجري في درجة حرارية ثابتة . ويسمي المعقد المنشط المتكون، حسب هذه النظرية، بالمعقد المنشط الثنائي الكريات .

وبنفس الطريقة يمكن الحصول على معادلـــة شـــبيهة بالمعادلـــة (31) إذا تصورنا أن الاقتراب الأيوني بين الأيونات المتفاعلة ينتج معقدًا منشـــطًا أحـــادي الكرة، ذو شحنة مساوية لمجموع شـــحنتي الأيـــونين A و B ، $((z_A + z_B)e)$. ونصف قطر مقداره r_{AB} ، كما في الشكل التالي .

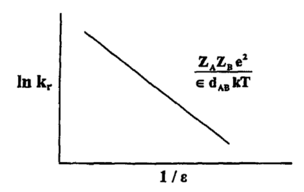


وحسب هذه النظرية، يمكن التعبير عن ثابت معدل سرعة التفاعل k_r فـــي مذيب ذو ثابت عزل معين مقداره $\in$ وبدرجة حرارية ثابتة بالعلاقة الآتية :

$$\ln k_r = \ln k_o - \frac{e^2}{2 \in kT} \left(\frac{(z_A + z_B)^2}{r_{AB}} - \frac{z_A^2}{r_A} - \frac{z_B^2}{r_B} \right) \qquad \dots (32)$$

وتختزل المعادلة (32) إلى المعادلة (31) عندما يصبح $r_A = r_B = r_{AB}$

يتضح مما تقدم ، وحسب المعادلتين (31) و (32) ، إن العلاقة البيانية بين $\ln k_r$ ومقلوب ثابت العزل للمذيب $1/\varepsilon$ هي علاقة خطية تتغير بموجبها سرعة التفاعل في كل مرة يتغير فيها المذيب . كما في الشكل التالي . وتعد هذه الطريقة، مفيدة جدًا لحساب قيم d_{AB} للأيونات المختلفة عند استخدام المعادلة (31) . ومن هنا يتبين لنا كيفية تأثير المذيب على سرعة التفاعل الأيوني وبالتالي على طاقة التفاعل الحرة .



<u>ثانيًا : طبيعة الأيونات المشاركة في التفاعل :-</u>

من الضروري أن يكون المعقد المنشط الثنائي الكريات معتمدًا على شحنة الأيونات المتفاعلة . ولنفرض أن هناك تفاعلاً بين أيونين مشحونين بشحنات سالبة ، فيترسب على ذلك أن تكون شحنة المعقد المنشط مضاعفة ، وبناء على ذلك فسوف تخضع جزيئات المذيب المجاورة لذلك المعقد إلى قوى كهروستاتية قوية .

ونتيجة لذلك ستكون حرية حركتها محددة في تلك المنطقة مما يسبب في انخفاض الانتروبي ، وهذه الظاهرة تسمي " الإعاقة الكهربائية " وتؤدي إلى حدوث انتروبي تنشيط سالبة . ونفس الكلام ينطبق على تفاعل بين أيونين شحنتهما موجبة .

أما إذا حدث التفاعل بين أيونين مختلفين في الشحنة فسوف تنخفض كمية الشحنة المصاحبة للمعقد المنشط، ونتيجة لذلك فسوف تنخفض الإعاقة الكهربائية أيضًا، وبالتالي يكون انتروبي التنشيط للتفاعل كمية موجبة .

وثبت أن معامل التردد الموجود في معادلة أرهينيوس يتناسب طرديًا مع $e^{\Delta S\neq / R}$ ، لذا فإن ظاهرة الإعاقة الكهربائية لتفاعل بين أيونين متشابهين في الشحنة سوف تؤدي إلى جعل قيمة معامل التردد أقل من قيمته الطبيعية، وبالعكس سوف تكون قيمة معامل التردد لتفاعل مختلف في الشحنات الأيونية، أعلى من قيمته الطبيعية والجدول التالي يوضح كيفية انخفاض أو ارتفاع قيم معامل A عن القيمة الطبيعية له ، حيث أنه من المفترض في غياب القوى الكهروستاتية للمحلول أن تكون قيم انتروبي التنشيط مساوية للصفر وأن تكون قيم معامل التردد الطبيعية في حدود 10^{12} لترمول$^{-1}$ثا$^{-1}$.

جدول قيم معاملات التردد وانتروبي التنشيط لبعض التفاعلات الأيونية

التفاعل	معامل التردد $/ l\ mol^{-1}\ s^{-1}$	$\Delta S^{\neq}$ $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
$[Co(NH_3)_5Br^{2+}] + Hg^{2+}$	1×10^{8}	- 100
$CH_2BrCOO^{-} + S_2O_3^{2-}$	1×10^{9}	- 71
$CH_2ClCOO^{-} + OH^{-}$	6×10^{10}	- 50
$CH_2BrCOOCH_3 + S_2O_3^{2-}$	1×10^{14}	- 25
$[Co(NH_3)_5Br^{2+}] + OH^{-}$	5×10^{17}	- 92

ثالثًا : تأثير القوة الأيونية للوسط الذي يتم فيه التفاعل :-

قام كل من العالمين برونشتد وجرم بمعالجة رياضية لتأثير القوة الأيونية للمحلول على معدل سرعة التفاعل، وقد تمت الدراسة على التفاعل ذو الصيغة العامة : $A + B \rightleftharpoons X \rightarrow Products$

حيث أن X تمثل المعقد المنشط المتكون من تفاعـل الجزيئـات A و B .
وحسب نظرية المعقد المنشط، فإن معدل سرعة التفاعل يتناسب مع تركيز المعقـد المنشط المتكون [$X^{\neq}$] ، أي أن :

$$r = k' [X^{\neq}] \qquad \dots (33)$$

ومن جهة أخرى يمكن التعبيـر عـن ثابـت الاتـزان للتفاعـل بدلالـة الفعالية بالعلاقة الآتية :

$$K = \frac{a_{x^{\neq}}}{a_A a_B} \qquad \dots (34)$$

حيـث أن a تمثـل الفعاليـة، وهـي تتناسـب مـع التركيـز [C] حسب المعادلة الآتية :

$$a \, \alpha [C] = \gamma [C] \qquad \dots (35)$$

وإن γ تمثل معامل الفعالية، وعند التعويض في المعادلة (34) ينتج لدينا :

$$K = \frac{[X^{\neq}]}{[A][B]} \quad \frac{\gamma_{X^{\neq}}}{\gamma_A \ \gamma_B}$$

أي أن : (36) ...

$$[X^{\neq}] = K [A] [B] \frac{\gamma_A \ \gamma_B}{\gamma_{X^{\neq}}}$$

وبذا فعند التعويض في المعادلة (33) عن قيمة [$X^{\neq}$] نحصل على :

$$r = k' K \ \frac{\gamma_A \ \gamma_B}{\gamma_{X^{\neq}}} \ [A] [B] \qquad \dots (37)$$

وبذا فإن ثابت معدل السرعة حسب المعادلة (37) سيكون :

$$k_r = k' K \frac{\gamma_A \ \gamma_B}{\gamma_{X^{\neq}}} \qquad \dots (38)$$

وفي حالـة المحلـول المخفـف جـدًا ، فـإن القـوة الأيونيـة تكـون مساوية للصفر، وعند ذلك فـإن معـاملات الفعاليـة سـوف تسـاوي الوحـدة الواحدة . وبذا تختزل المعادلة (38) إلى :

$$k_r = k' K = k_o \qquad \dots (39)$$

لذا فإنه يمكن كتابة المعادلة (38) بصيغتها العامة لمحلول ذو تركيز معين :

$$k_r = k_o \frac{\gamma_A \ \gamma_B}{\gamma_{X^*}} \qquad \dots (40)$$

أما الصيغة اللوغاريتمية للمعادلة (40) فهي :

$$\mathrm{Log}_{10}\, k_r = \log_{10} k_o + \log_{10}\left(\frac{\gamma_A \ \gamma_B}{\gamma_{X^*}}\right) \qquad \dots (41)$$

وحسب نظرية ديباي – هيكل ، فإن معامل الفعالية γ يرتبط بالقوة الأيونية للمحلول، **I**، حسب المعادلة الآتية :

$$\log_{10} \gamma = - A\, z_i^2 \sqrt{I}\,. \qquad \dots (42)$$

حيث أن **A** تمثل كمية ثابتة وتسمي بثابت ديباي – هيكل وتساوي 0.51 لتر$^{2/3}$ / مول$^{2/1}$ بدرجة 25م وإن القوة الأيونية للمحلول ترتبط بالتركيز، **C** ، حسب العلاقة الآتية :

$$I = \tfrac{1}{2} \sum z_i^2\, C_i \qquad \dots (43)$$

وعليه فإن :

$$\mathrm{Log}_{10} \frac{\gamma_A \ \gamma_B}{\gamma_{X^*}} = - A \sqrt{I}\ [\, z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 \,] \qquad \dots (44)$$

وحيث أن شحنة المعقد المنشط مساوية لمجموع شحنات المواد المتفاعلة فإن المعادلة (44) سوف تختزل إلى :

$$\log_{10} \frac{\gamma_A \ \gamma_B}{\gamma_{X^*}} = 2A\, z_A\, z_B \sqrt{I} \qquad \dots (45)$$

وعند تعويض المعادلة (45) بالمعادلة (41) فإن ذلك سيؤدي إلى المعادلة الشهيرة والتي تعرف بمعادلة برونشتد – جرم .

$$\log_{10} k_r = \log_{10} k_o + 2A\, z_A\, z_B \sqrt{I} \qquad \dots (46)$$

أو :

$$\log_{10} k_r = \log_{10} k_o + 1.02\, z_A\, z_B \sqrt{I}$$

وهكذا نجد أن معدل سرعة التفاعل الأيوني يتأثر بصورة مباشرة بـالقوة الأيونية للمحلول، وهنا يجب أن نتذكر أنه من الممكن تغيير القـوة الأيونيـة لأي محلول عند إضافة ملح متأين خامل أي لا علاقة له بالتفاعل ، وهذا ما يعرف في هذه الحالة بالتأثير الأساسي للملح على سرعة التفاعل .

لذا يمكن استخدام ظـاهرة التـأثير الأساسـي للملـح بواسـطة تطبيـق المعادلة (46) ، ذلك من خلال قياس معدل سرعة التفاعـل الأيـوني فـي عـدة محاليل مختلفة في لقوة الأيونية واستخراج ثابت معدل السـرعة لكـل محلـول ، ومن ثم رسم العلاقة البيانية للمعادلـة (46) بـين $\log_{10} k_r$, $\sqrt{I}$ ، حيـث مـن المتوقع أن يكـون الرسـم النـاتج خطًـا مسـتقيمًا ذو ميـل مكـافئ للمقـدار $1.02\ z_A\ z_B$ ، والذي يمكن من خلاله معرفـة ماهيـة التفاعـل الأيـوني وذلـك على النحو الآتي :

أولاً: إذا كان الميل سالبًا فإن ذلك يعني أن زيادة القـوة الأيونيـة للمحلـول قـد أدت إلى خفض معـدل سـرعة التفاعـل، ويحصـل ذلـك فقـط عنـدما تكون الأيونات المتفاعلة متعاكسة بالإشارة وعليـه فـإن حاصـل ضـرب $z_A\ z_B$ سوف يكون كمية سـالبة ممـا يجعـل قيمـة $\log_{10} k_r$ أقـل مـن قيمـة $\log k_o$ بمقـدار $1.02\ z_A\ z_B \sqrt{I}$. فكلمـا زادت قيمـة $\sqrt{I}$ ازدادت قيمة هذا المقدار، ومن بعد يؤدي ذلك إلى خفـض ثابـت معـدل السـرعة بصورة أكبر .

ثانيًا: أما إذا كانت قيمة الميل موجبة، فسوف يحدث عكسي ما ذكر فـي أعـلاه، فإذا كانت الأيونات المتفاعلة متشـابهة بالإشـارة، فـإن حاصـل ضـرب $z_A\ z_B$ سوف يكون كمية موجبة، لذا فإن زيـادة القـوة الأيونيـة للمحلـول ستؤدي إلـى جعـل قيمـة $\log_{10} k_r$ أكبـر مـن قيمـة $\log_{10} k_o$ بمقـدار $1.02\ z_A\ z_B \sqrt{I}$ ، وعليـه فإنـه كلمـا ازدادت قيمـة $\sqrt{I}$ ازدادت

تبعًا لها قيمة هذا المقدار مما سيؤدي إلى ارتفـــاع ثابـــت معــدل الســـرعة بصورة أكبر .

<u>ثالثًا:</u> هناك حالة خاصة، وذلك عندما تكون قيمة الميـــل مســـاوية للصـــفر، فـــإن ذلك يعني أن أحد المركبات المشتركة في التفاعل غيـــر متـــأين، لـــذا فـــإن قيمة z_A z_B سوف تساوي الصفر، وهذا يؤدي إلى عدم تغير معــدل ســـرعة التفاعل عند تغيير القوة الأيونية للمحلول .

الباب الحادي عشر

أمثلـــة وأسئلـــة عامـــة

الباب الحادي عشر

" أمثلة وأسئلة عامة "

مثال (1) :-

إن سرعة التحلل المائي لخلات الأثيل المحفزة بمحلول حامض الهيدروكلوريك يتبع قانون السرعة الآتي : $- \frac{d[\text{استر}]}{dt} = k\,[\text{استر}]\,[H^+]$

حيث $k = 0.1\ M^{-1}$ عند $25^{o}C$ فأحسب الزمن اللازم لتحلل نصف الإستر إذا كانت التراكيز الابتدائية للإستر والحامض هي $0.01\ M\ ,\ 0.02\ M$ على التوالي :

الحل :

بما أن حامض HCl هو عامل محفز فإن تركيزه لا يتغير . وبالتالي فقانون السرعة سيختزل إلى الصيغة التالية . $-d\,[\text{استر}]\,/\,dt = k_{app}\,[\text{الاستر}]$

حيث k_{app} هو ثابت السرعة الظاهري وهنا يساوي $k\,[H^+]$ أي أن :

$$k_{app} = (0.1\ M^{-1}\ hr^{-1})\ (0.01\ M) = 10^{-3}\ hr$$

وعندئذ نكتب :

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{k_{app}} = \frac{0.693}{10^{-3}} = 693\ hr$$

مثال (2) :-

في دراسة حركية تفاعل الرتبة الأولى $A \rightarrow products$ وجد أن $\frac{[A]}{[A]_0}$ تساوي 0.125 بعد مرور ساعة واحدة . فإذا كان النظام في بداية التفاعل يتضمن وجود 0.2 mol من المادة الغازية A عند الظروف القياسية ، فأحسب سرعة التفاعل الابتدائية بدلالة مولات المادة المتفاعلة A بالثانية .

<u>الحـــــل :</u>

قبل الدخول في حل هذا السؤال نود أن نتطرق بإيجاز إلى عمر النصف :

أ) لتفاعل الرتبة الأولى يكون $t_{0.5} = \frac{0.693}{k}$ ولفتـــرات عمـــر نـــصف متتابعـــة يكـــــون $\frac{[A]}{[A]_0} = ½ , ¼ , \dots , (½)^n$ حيث n عدد أعمار النصف .

ب) لتفاعل الرتبة الثانية $2A \rightarrow products$ يكون $t_{0.5} = - \frac{1}{[A]_0 \, k}$ وعند بداية كل عمر نصف فإن $[A]^0$ ستكون التركيـــز عنـــد تلـــك النقطـــة وبالتـــالي فـــإن الزمن اللازم للإنخفاضات المتعاقبة في التركيز $[A]$ إلـــى النـــصف سيتـــضاعف في كل مرة . وهكذا فإن $t_{1.4} = 3t_{0.5}$

وبما أن النظام يتضمن في البداية 0.2mole . من المادة لـــذا فـــإن 0.125 تعود إلى (½) . وعندئذ فالزمن ساعة واحدة يمثل ثلاثة أنصاف وبالتـــالي ســـيكون عمر نصف واحد مساويًا لـــ 20 min والآن بإمكاننا إيجـــاد ثابـــت السرعـــــة .

لتفاعل الرتبة الأولي :

$$k = \frac{0.693}{t_{0.5}} = \frac{0.693}{20\,min} = 3.4 \times 10^{-2}\ min^{-1}$$

أما لإيجاد سرعة التفاعل الابتدائية فهي كما يلي :

$$- \frac{d[A]}{dt} = k\,[A]$$

$$= (3.4 \times 10^{-2})\,(0.2\ mol) = 0.006 \quad = 1.15 \times 10^{-4}\ mol\ s^{-1}$$

<u>مثـــــال (3) :</u>

في لحظة خلط المواد كان المحلول يحتوي على 0.01 M من $S_2O_8^{2-}$ مع 0.02 M من $Mo(CN)_8^{4-}$ ، الذين بعد الخلط قد تفاعلا (عند 20°C) كالآتي :

$$S_2O_8^{2-} + 2\,Mo(CN)_8^{2-} = 2\,SO_4^{2-} + 2\,Mo(CN)_8^{3-}$$

أمـــا تراكيـــز $Mo(CN)_8^{4-}$ (مـــول بـــاللتر) بعـــد فتـــرات زمنيـــة t كالآتـــــي :

التركيز	0.02	0.015	0.010	0.005	0.0025
الزمن (ساعة)	0	30	90	270	630

وقانون السرعة هو $\frac{d[Mo(CN)_8^{4-}]}{dt} = k [S_2O_8^{2-}]^a [Mo (CN)_8^{4-}]^b$

فأوجد : أولاً : الرتبة الكلية (أي a + b) للتفاعل .

وثانيًا : قيمة ثابت السرعة k المنسجمة مع جوابك لـ أولاً .

وثالثًا : أشتق معادلة السرعة الممكن الحصول عليها من الميكانيكية التاليـــة :

$S_2O_8^{2-} \rightleftharpoons 2 SO_4^-$ (توازن سريع)

$SO_4^- + Mo (CN)_8^{4-} \xrightarrow{k_1} SO_4^{2-} + Mo (CN)_8^{3-}$ (خطوة بطيئة)

<u>الحـــل :</u>

<u>أولاً:</u> نستخدم الرموز التالية : $[S_2 O_8^{2-}] = [A] , [Mo (CN)_8^{4-}] = [B]$

وبما أن $[A]_o$ تساوي $½ [B]_o$ وإن A , B تتفاعلان بهـذه النـسبة لـذا فـإن $[A] = ½ [B]$ وبالتالي يصبح قانون السرعة بالشكل التالي :

$$\frac{d[B]}{dt} = - k (½ [B])^a ([B])^b = - k' [B]^{(a+b)}$$

(حيث أن $k' = k (½)^a$) .

ويتبين لنا أنه يلزم زمن مقداره 90 hr لأجل تفاعـل نـصف B , 180 hr أخرى لتفاعل نصف ½ B أي أن عمر النصف يتضاعف في كـل مـرة وعندئـذ يكون $a + b = 2$ أي أن التفاعل من الرتبة الثانية .

<u>ثانيًا :</u> $t_{0.5} = \frac{1}{k'[B]_0}$ or $k' = \frac{1}{t_{0.5}[B]_0}$

$$k' = \frac{1}{(90\ hr)(0.02M)} = 0.55\ M^{-1}\ hr^{-1}$$

وهنا لا نستطيع إيجاد k الحقيقة لأننا نعرف قيمة a (حيث أن $k' = k\ (½)$.

وثالثًا :

إن الخطوة البطيئة هي المحددة لسرعة التفاعل وعندئذ نكتب معادلة السرعة كالآتي : $r = k_1\ [\ SO_4^-\ ]\ [\ Mo\ (\ CN\ )_8^{4-}\ ]$

ومن الاتزان : $[\ SO_4^-\ ] = K\ (\ S_2\ O_8^{2-}\ ]$ or $[\ SO_4^-\ ] = K^{1/2}\ [\ S_2\ O_8^{2-}\ ]^{1/2}$

ومعادلة السرعة تكون : $r = k_1\ K^{1/2}\ [\ S_2\ O_8^{2-}\ ]^{1/2}\ [\ Mo\ (\ CN\ )_8^{4-}$

مثـــال (4) :

إن التفاعل التالي : $2\ NO + H_2 = N_2O + H_2O$

يتبع قانون السرعة : $\frac{d[N_2O]}{dt} = k\ P_{NO}^2\ P_{H2}$

وعند دراسته حركيًا تم الحصول على النتائج التالية :

درجة الحرارة (^bC)	عمر النصف (sec)	$(P_{H2})_o$ mm Hg	$(P_{NO})_o$ mm Hg	التجربة
820	19.2	10	600	الأولى
820	?	20	600	الثانية
820	830	600	10	الثالثة
820	?	600	20	الرابعة
840	10	10	600	الخامسة

والمطلوب : أ) أيجاد أعمار أنصاف المفقودة في الجدول .

ب) إيجاد قيمة k عند 820^oC (بوحدات $(mm\ Hg)^{-2}\ s^{-1}$) .

ج) حساب طاقة التنشيط .

د) أكتب ميكانيكية للتفاعل تعطي قانون السرعة المعطي في السؤال .

هـ) إيجاد عمر النصف عند درجة حرارة 820^oC إذا كان $P_{NO}^o = 20$ mm Hg و $P_{H2}^o = 10$ mm Hg .

الحـــــل :-

في التجربتين الأولى والثانيـــة اســـتخدمنا كميـــة فائـــضة مـــن NO لـــذا فـــإن التفاعـــل ســـيكون مـــن الرتبـــة الأولـــى وقـــانون الـــسرعة لـــه سيكون : $r = k_{app} P_{H_2}$

وعمر النصف لتفاعل الرتبة لا يعتمد على تركيـــز المـــادة الابتـــدائي أي سيكون عمر النصف المفقود للتجربة الثانية مساويًا لـــ 19.2 s .

ـا في حالة التجربتين الثالثـــة والرابعـــة فقـــد اســـتخدما كميـــة فائـــضة من H_2 ولذا فإن التفاعل سيكون في هـــذه الحالـــة مـــن الرتبـــة الثانيـــة وقـــانون السرعة سيكون $r = k'_{app} P_{NO}^2$. وعمر النصف لتفاعل الرتبة الثانية هو :

$$t_{0.5} = \frac{1}{k'_{app} (P_{NO})_o} \quad \text{or } k'_{app} = \frac{1}{(t_{0.5})(P_{NO})_o}$$

وفي التجربة الثالثة :

$$k'_{app} = \frac{1}{(830)(10)} \quad 1.2 \times 10^{-4} \text{ (mm Hg}^{-1} \text{) s}^{-1}$$

وللتجربة الرابعة :

$$k'_{app} = \frac{1}{k'_{app} (P_{NO})_o}$$

$$1.2 \times 10^{-4} = \frac{1}{(t_{0.5})(20)}$$

ومنها نحصل على :

$$t_{0.5} = 415 \text{ s}$$

ب) من التجربة الأولي يمكن حساب k حيث التفاعل من الرتبة الأولي :

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{k_{app}} \quad \text{or } k_{app} = \frac{0.693}{t_{0.5}} = \frac{0.693}{19.2} = 0.036 \text{ s}^{-1}$$

ولكـــــن

$$k_{app} = k P^2_{NO} \text{ or } k = \frac{k_{app}}{P^2_{NO}} = \frac{0.693}{(600)^2} = 1\times10^{-7} \text{ (mm Hg)}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

ج) نأخذ التجربتين الأولى والخامسة :

في التجربة الأولى عند 820 درجة يكـــون : $(t_{0.5})_1 = \frac{0.693}{k_1 (P_{NO})_1^2}$

وفي التجربة الخامسة عند 840°C يكـــون : $(t_{0.5})_v = \frac{0.693}{k_v (P_{NO})_V^2}$

وبما أن : $(P_{NO})_1 = (P_{NO})_v = 600\ mm\ Hg$ عندئذ نحصل على :

$$\frac{(t_{0.5})_1}{(t_{0.5})_v} = \frac{k_1}{k_v} = \frac{19.2}{10} \qquad \therefore\ \frac{k_1}{k_w} = \frac{19.2}{10}$$

والآن نستخدم معادلة أرينيـــوس :

$$\text{Log}\ \frac{k_1}{k_v} = \frac{E_a}{2.303\ R}\left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\log\ \frac{10}{19.2} = \frac{E_a}{2.303\ R}\left(\frac{1}{1113} - \frac{1}{1093}\right) \quad (R = 8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1})$$

ومنهـــا نحـــصل علـــى قيمـــة E_a بوحـــدات ($J\ \ mol^{-1}$) وإذا عوضـــنا عن $R = 1.987\ cal\ mol^{-1}\ K^{-1}$ فإن E_a ستكون بوحدات ($Cal\ mol^{-1}$) .

د) الميكانيكية المحتملة للتفاعل نعطيها كالآتي :

$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2 \qquad \text{(اتزان سريع)}$$

$$N_2O_2 + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O \qquad \text{(خطوة بطيئة)}$$

هـ) يتضح لنا أن استهلاك NO هو ضعف استهلاك H_2 في التفاعل، أي أن نسبة ضغطيهما اثنين إلى واحد تستخدم خلال التفاعل . وبذا قانون السرعة يكون :

$$\frac{dP_{N_2O}}{dt} = k\,[2P_{H_2}]^2\,[P_{H2}] = 4k\,P_{H_2}^3 = -\frac{dP_{H_2}}{dt}$$

إن إجراء تكامل للمعادلة أعلاه تعطي الآتي :

$$4k \int_0^t dt = -\int_{(P_{H_2})}^{P_{H_2}} \frac{1}{P_{H_2}^3}\, dP_{H_2}$$

$$8kt = \frac{1}{P_{H_2}^2} - \frac{1}{(P_{H_2}^2)_0^2}$$

ولإيجـــاد عمـــر النـــصف $t_{0.5}$ فنعـــوض فـــي المعادلـــة أعـــلاه

عن P_{H2} بـــ $(P_{H_2})_0 / 2$ ينتج لنا : $\frac{3}{(P_{H_2})_0^2} = 8\,k\,t_{0.5}$ وهكذا فإن :

$$t0.5 = \frac{3}{8(1\times10^{-7}\,mm\,Hg^{-2}\,s^{-1})(10\,mm\,Hg)^2} = 3.8\times10^4\ sec.$$

مثـــال (5) :-

ثبت أن ميكانيكية تفاعل الحديد والفناديوم هي :

$$1)\ Fe(III) + V(IV) \underset{k_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Fe(II) + V(V)$$ (اتزان سريع)

$$2)\ V(V) + V(III) \xrightarrow{k_2} 2V(IV)$$ (الخطوة المحددة للسرعة)

والمطلوب : أولاً : ما هو التفاعل الإجمالي الذي تمثله الميكانيكية أعلاه .

ثانيًا : أشتق قانون السرعة بالاستناد على الميكانيكية المذكورة أعلاه . ثم ما هي طاقة التنشيط الحقيقية لتفاعل (2) إذا كانت قيمة ΔH^o لتفاعل (1) تساوي 5 kcal – وإن طاقة التنشيط الظاهرية للتفاعل الإجمالي تساوي 12 kcal .

ثالثًا: إذا كان (V (V يسلك سلوك مادة وسطية ضئيلة الكمية فكيف يمكنـــك إيجاد تعبير لتركيزه بدلالة تراكيز المواد الأخرى مـــستخدمًا طريقـــة الحالـــة المستقرة .

الحـــل :

أولاً: بجمع (1) , (2) : $Fe(III) + V_{(III)} = Fe_{(II)} + V_{(IV)}$

ثانيًا: من الخطوة البطيئة نجد أن : $\frac{d[V_{(IV)}]}{dt} = k_2[V_{(V)}][V_{(III)}]$

ونحصل من معادلة الاتزان السريعة (1) الآتي : $K = \frac{[Fe_{(II)}][V_{(V)}]}{[Fe_{(III)}][V_{(IV)}]}$

أو : $[V_{(V)}] = K\frac{[Fe_{(III)}][V_{(IV)}]}{[Fe_{(II)}]}$

وتكون معادلة السرعة هي :

$$\frac{d[V_{(IV)}]}{dt} = k_2K \frac{[Fe_{(III)}][V_{(IV)}][V_{(III)}]}{[Fe_{(II)}]}$$

$$= k_{app} \frac{[Fe_{(III)}][V_{(IV)}][V_{(III)}]}{[Fe_{(II)}]}$$

والآن إذا كان ثابت سرعة التفاعل مركبًا (كأن يكون k_{app}) أي يساوي لحاصل ضرب كميتين (معتمدتين على درجة الحرارة) فإن تطبيق معادلة أرهينوس سيعطي فقط طاقة تنشيط ظاهرية $(E_a)_{app}$ (أي ليست طاقة التنشيط الفعلية، E_a) . فإذا كان $k_{app} = kK$ (حيث K هو ثابت الاتزان) عندئذ يكون :

$$(E_a)_{app} = E_a + \Delta H^o$$

وحيث ΔH^o يمثل التغيير في الانثالبي فان : $(E_a)_{app} = (E_a)_2 + (\Delta H^o)$

$12\ kcal = (E_a)_2 + (-5\ kcal)$ $\qquad (E_a)_2 = 17\ kcal$

وهي طاقة التنشيط الفعلية للمعادلة (2) المحددة لسرعة التفاعل .

ثالثًا : نطبق طريقة الحالة المستقرة للمادة $V_{(V)}$ وكما يلي :

$$\frac{d[V_{(V)}]}{dt} = 0 = k_2[Fe_{(III)}][V_{(IV)}] - k_{-1}[Fe_{(II)}][V_{(V)}] - k_2[V_{(V)}][V_{(III)}]$$

ومنها نحصل على :

$$[V_{(V)}] = \frac{k\ [Fe_{(III)}][V_{(IV)}][V_{(III)}]}{[Fe_{(II)}]}$$

مثـــال (6) :-

إن سرعة التفاعل نحو الأمام للتفاعل $2NO + O_2 = 2NO_2$ تتبع قانون السرعة: $r = k[NO]^2[O_2]$ وقد وجد أن قيمة k تتناقص كلما ارتفعت درجة الحرارة ، فكيف يمكنك تفسير هذه الحالة الغير متوقعة ؟

نكتب الميكانيكية التالية المنسجمة مع قانون السرعة المعطي في السؤال :

(1) $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ (اتزان سريع)

(2) $N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ (خطوة بطيئة)

ومن الخطوة البطيئة (2) المحددة للسرعة نكتب : $r = k [N_2O_2] [O_2]$

ومن خطوة الاتزان (1) نحصل على : $[N_2O_2] = K [NO]^2$

وبالتالي تصبح معادلة السرعة : $r = kK [NO]^2 [O_2] = k_{app} [NO]^2 [O_2]$

وستكون طاقة التنشيط الظاهرية $(E_a)_{app}$ مساوية لمجموع طاقة التنشيط الفعلية E_a للخطوة (2) المحددة للسرعة والتغير في الانثالبي ΔH^o للتوازن (1) أي : $(E_a)_{app} = (E_a)_2 + (\Delta H^o)_1$

وهنا ΔH^o يجب أن يكون سالبًا وإذا كان ΔH^o سالبًا بدرجة عالية فإنه سيكون ممكنًا الحصول على قيمة سالبة لـ $(E_a)_{app}$ الناتجة أيضًا . وفي مثل هذه الحالة وفقًا لمعادلة أرهينوس $(k_{app} = Ae^{-(E_a)_{app}/RT})$ تتناقص قيمة k_{app} كلما ارتفعت درجة الحرارة .

مثال (7) :-

يحفز عادة تفكك الأوزون $2\ O_3 = 3O_2$ بواسطة العديد من الغازات ومن بينها غاز CO_2 . والنتائج المدونة في الجدول أدناه تعطي تغير الضغط الكلي للمزيج (وعند $50^o\ C$) مع الزمن . والمزيج في البداية يشتمل على O_3 , CO_2 .

التجربة الأولى $[CO_2] = 0.01$ mol lit^{-1}		التجربة الثانية $[CO_2] = 0.005$ mol $liter^{-1}$	
الزمن time (min)	الضغط الكلي P_{tot} (mm Hg)	الزمن time (min)	الضغط الكلي P_{tot} 9 (mm Hg)
0	400	0	300
30	450	30	330
60	475	60	350
∞	500	120	375
		∞	400

والمطلوب: أولاً: إيجاد الرتبة الظاهرية apparent order للتجربة الأولى في الجدول أعلاه وكذلك حساب قيمة k_{app} .

ثانيًا: نفرض أن قانون السرعة هو : $\frac{d[O_3]}{dt} = -k [O_3]^a [CO_2]^b$

فما هي قيمة b ثم أحسب قيمة k .

ثالثًا: إن قيمة k تزداد بمقدار 4 مرات قيمته الأصلية عند زيادة درجة الحرارة بمقدار عشرة درجات مئوية فكيف يمكنك إيجاد طاقة التنشيط .

رابعًا : إن الميكانيكية المقترحة للتفكك بعدم وجود CO_2 هي :

$$2\,O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_3 + O_2 + O \qquad , \qquad O_3 + O \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

فأوجد قانون السرعة لهذه الميكانيكية بطريقة الحالة المستقرة .

الحـــل :

أولاً : عند الزمن t يعطي Po_3 كما يلي : $(Po_3)_t = (P_{tot})_t - (P_{tot})_\infty$

أما الضغط الابتدائي للأوزون فهو: $(Po_3)_o = (P_{tot})_o - (P_{tot})_\infty$

وفي حالة التجربة الاولي وعند الزمن 30 min يكون : $(Po_3)_{30} / (Po_3)_0 = 0.5$

وعند الزمن 60 min يكون : $(Po_3)_{60} / (Po_3)_0 = 0.25$

ونجد أن عمر النصف هو ثابت والتفاعل يكون من الرتبة الأولى وله نكتب :

$$k_{app} = \frac{0.693}{30\ min} = 0.023\ min^{-1}$$

ثانيًا: وبصورة مشابهة لما ذكرناه في أولاً أعلاه، نحصل مع التجربة الثانية ما يلي :

عند الزمن 30 min $(Po_3)_{30} / (Po_3)_0 = 0.7$

وعند الزمن 60 min $(Po_3)_{30} / (Po_3)_0 = 0.5$

وعند الزمن 120 min $(Po_3)_{60} / (Po_3)_0 = 0.25$

وهكذا فالزمن 60 min هو عمر النصف .

وبالمقارنة مع التجربة الأولى: نلاحظ أن زمن استهلاك نصف المادة هو 30 min أما مع التجربة الثانية فقد استغرق ذلك 60 min وهذا يعني أن السرعة قد انخفضت إلى النصف عندما استخدم تركيز لـ CO_2 نصف ما استخدم منه في التجربة الأولى . وعندئذ ستكون b مساوية واحد .

والآن بما أن :

$$k_{app} = k\,[\,CO_2\,]$$

$$0.023\ min^{-1} = k\,(\,0.005\ mol\ lit^{-1}\,)$$

ومنها نحصل على :

$$k = 4.6\ mol^{-1}\ lit\ .\ min^{-1}$$

ثالثًا: إن معادلة أرهينوس عند درجتين حراريتين تكتب كما يلي :

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\log 4 = \frac{E_a}{(2.303)(1.98\,cal\,mol^{-1}\,K^{-1})}\left(\frac{1}{323} - \frac{1}{333}\right)$$

ومنها نحصل على طاقة التنشيط بوحدات ($cal\ mol^{-1}$)

رابعًا: إن الأوكسجين الذري هو بوضوح يمثل نموذجًا وسطيًا ذا تركيز ضئيلاً .

وباستخدام طريقة الحالة المستقرة نكتب الآتي :

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 = k_1\,[\,O_3\,]^2 - k_2\,[\,O_3\,]\,[\,O_2\,]\,[\,O\,] - k_3\,[\,O_3\,]\,[\,O\,]$$

ومنها نحصل على :

$$[\,O\,] = \frac{k_1[O_3]^2}{k_2[O_3][O_2] + k_3\,[O_3]} = \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_2] + k_3}$$

أما سرعة التفاعل فتكون :

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = 2k_3\,[\,O_3\,]\,[\,O\,]$$

(إن العامل 2 قد أدخل في هذه المعادلة لأن في كل مرة يحدث التفاعل الثاني في الميكانيكية يسبقه استهلاك جزيئة O_3 في التفاعل الأول من نفس الميكانيكية) . وبعد التعويض عن [O] تصبح معادلة السرعة كالتالي :

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_3[O_3]}{k_2[O_2]+k_3}$$

<u>مثـــال (8)</u> :

تتفاعل المادة A لتعطي نواتج بطريقتين مختلفتين (كلاهما من الرتبة الأولى) .

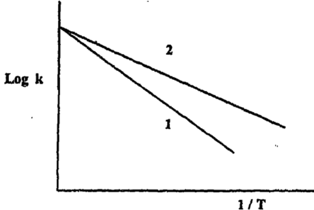
$1)\ A \xrightarrow{k_1} B + C$ $\qquad$ $2)\ A \xrightarrow{k_2} D + E$

نجد إن النواتج C,B هي المطلوبة في حين E,D هي النواتج الجانبية غيـــر المطلوبة) ولنفترض أن عامل التردد لكلا التفاعلين يكون متماثلاً (ولا يعتمد على درجة الحرارة) ولكن طاقة التنشيط للتفاعل (1) هي أكبر من تلك للتفاعل (2) .

<u>أولاً</u> : إعطاء مخطط وصفي بين log k مقابل 1/T لكل من k_2 و k_1 .

<u>ثانيًا</u> : وضح إذا كان بالإمكان أن تكون سرعة تفاعـل (1) أعلـــى أو أقــل مـــن التفاعل (2) .

<u>الحـــل :</u> <u>أولاً</u> : عند درجة حرارة $T = \infty$ يصبح الحد $e^{-Ea/RT}$ مساويًا لـــ واحد لذا فإن الخطين المستقيمين سيقطعان محور log k عند نفس النقطة كما هــو مبين في الشكل أدناه :



وبما أن E_a للتفاعل (1) هـــي أكبـــر مـــن تلـــك للتفاعـــل (2) لـــذا مـــن الميل (slope) لـــ $\log k_1$ سيكون أكبر كما هو واضح في الشكل أعلاه .

<u>ثانيًا</u> : ونستنتج مما ذكر أعلاه أن سرعة تفاعـل (1) تكـون أبــطء مـــن تلـــك للتفاعل (2) عند أية درجة حرارية محددة .

" الأسئلـــة "

1- إن التفاعــل التالـــي :

$$Co(NH_3)_5F^{2+} + H_2O = Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} + F^-$$

هو تفاعل محفز بحامض ويجري وفقًا لقانون السرعة التالي :

$$r = -\frac{d[Co(NH_3)_5F^{2+}]}{dt} = k[Co(NH_3)_5F^{2+}]^a[H^+]^b$$

ونـــدون لهـــذا التفاعـــل النتـــائج التاليـــة والتـــي تتـــضمن $t_{0.5}$ (أو تكتب $t_{1/2}$) وكذلك أعمار ثلاثة الأرباع $t_{3/4}$ للمعقد إزاء الدرجات الحراريـــة والتراكيز الابتدائية المشار إليها . (أما M فهي مولاري) .

$[Co(NH_3)_5F^{2+}]_5$ M	$[H^+]$	$t_{1/2}$ (hr)	$t_{3/4}$ (hr)
0.1	25	1	2
0.2	25	0.5	1
0.1	35	0.5	1

المطلوب :

أولاً: قيم b,a .   ثانيًا: قيمة k .   ثالثًا: طاقة التنشيط E_a .

2- إن سرعة التحفيـــز الحامـــضي لعمليـــة اللكتنـــة Lactonization لحـــامض هيدروكـــسي فاليريـــك Hydroxyva Leric Acid تعطـــي حـــسب قـــانون السرعة التالي :

$$r = -\frac{d[HVA]}{dt} = k[HVA][HCl]$$

أما التفاعل الإجمالي فهو :

$$CH_3CHOHCH_2CH_2COOH \rightarrow CH_3-\underset{\lfloor____}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{____\rfloor}{CO}-H_2O$$

(HVA)   O

أما k فقيمته تساوي $4.0\ M^{-1}\ min^{-1}$ عند $25°C$. والمطلوب :

أولاً : أحسب الزمن اللازم لتفاعل نصف HVA، إذا كان التركيز الابتدائي لكل من HCl, HVA يساوي 0.01 M (عند 25°C) .

ثانيًا : لنفس التراكيز الابتدائية المذكورة سابقاً ، ما هي درجة الحرارة التي عندها يصبح عمر النصف نصف قيمته، إذا كانت طاقة التنشيط تساوي 20 kcal .

3 – درست حركية التفاعل $N_2O_5 + NO = 3NO_2$ عند درجة حرارة 25°C وعندما كانت الضغوط البدائية لـ N_2O_5 , NO تساوي 1 min Hg و 100 mm Hg على التوالي فإن مخطط $\log P_{N2O5}$ مقابل الزمن قد أعطى خط مستقيم ميله بكافئ عمر نصف مقداره 20hr وفي تجربة ثانية استخدمنا لكل من N_2O_5 , NO ضغط بدائي قدره 50 mm Hg وكانت النتائج هي :

الضغط الكلي	P_{tot} (mmHg)	100	115	125
الزمن	time (hr)	0	1	2

المطلوب :

أولاً: أفترض أن قانون السرعة العملي هو : $r = k\, P_{N_2O_5}^{X}\, P_{NO}^{Y}$

فبين من النتائج أعلاه كم ستكون Y , X . ثم أحسب قيمة k .

ثانيًا : تم اقتراح الميكانيكية التالية للتفاعل :

$$N_2O_5 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3$$

$$NO + NO_3 \xrightarrow{k_3} 2NO_2$$

بالاعتماد على طريقة الحالة المستقرة اشتق قانون السرعة لهذه الميكانيكية .

ثالثًا : أحسب عمر النصف إذا كان الضغط البدائي لـ N_2O_5 , NO يساوي 1 mm Hg , 100 mm Hg على التوالي (المطلوب هنا هو عمر تفاعل نصف NO) .

4– إن الميكانيكية المذكورة أدناه قد اقترح للتحلل المائي لـ $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ بوجود قاعدة :

1) $Co(NH_3)_5Cl^{2+} + OH^- \underset{}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} Co(NH_3)_4(NH_2)(Cl)^+ + H_2O$

(اتزان سريع)

2) $Co(NH_3)_4(NH_2)(Cl)^+ \xrightarrow{k_1} Co(NH_3)_4(NH_2)^{2+} + Cl^-$

(خطوة بطيئة)

3) $Co(NH_3)_4(NH_2)^{2+} + H_2O \xrightarrow{k_2} Co(NH_3)_5(OH)^{2+}$

(خطوة سريعة)

<u>المطلوب :</u> هو اشتقاق قانون السرعة لهذه الميكانيكية

5 – إن التفاعل : $CH_3CH_2NO_2 + OH^- = H_2O + CH_3CHNO_2^-$

يتبع قانون السرعة $\frac{d[A]}{dt} = -k[A][OH^-]$ حيث A هي $CH_3CH_2NO_2$ وقد وجد بأن الزمن اللازم لتفاعل واحد بالمئة من A عند $25^\circ C$ هو 0.5 min في حالة المحلول يحوي 0.002 M من A و 0.3 M من NaOH. والمطلوب : حساب k ثم الزمن التي يتطلبه تفاعل المادة A .

6– يبلغ ثابت سرعة التفاعل : $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$ عند درجة 593 مطلقة $2.20 \times 10^{-5}\ s^{-1}$. اوجد النسبة لمئوية لتفكك SO_2Cl_2 عند تسخين المادة إلى 593 مطلقة لمدة ساعتين ؟

7– التفاعل : $A + B \rightarrow C$

$2A \overset{k_1}{\rightleftharpoons} D$

(الخطوة الثانية) $B + D \xrightarrow{k_2} A + C$

ويتحقق الاتزان بسرعة في الخطوة الأولى، ويبلغ ثابت الاتزان K_1 . أشتق علاقة لسرعة تكوين الناتج C بدلالة ثابت الاتزان K_1 وثابت السرعة (K_2) للخطوة الثانية .

8– جرت دراسة التفاعل : $2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

باستعمال مولات متساوية وكانت النتائج التجريبية كالآتي :

الضغط الابتدائي P	354	340.5	375	288	251	243	202
عمر النصف (t)	81	102	95	140	180	176	224

احسب رتبة التفاعل . ثم أوجد ميكانيكية للتفاعل ؟

9- الميكانيكية المقبولة لهدرجة الأثيلين وفق التفاعل . $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$
بوجود بخار الزئبق موضحة في الخطوات التالية :-

$$Hg + H_2 \xrightarrow{k_1} Hg + 2H \quad , \quad H + C_2H_4 \xrightarrow{k_2} C_2H_5$$

$$C_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_6 + H \quad , \quad H + H \xrightarrow{k_4} H_2$$

استخرج سرعة تكوين C_2H_6 بدلالة ثوابت السرعة وتراكيز $[H_2]$ $[Hg]$ و $[C_2H_4]$. افترض أن H و C_2H_5 تصل إلى تراكيزها المتعلقة بحالة الاطراد .

10- تفاعل معين يجري بنسبة 20% في 12.6 دقيقة بدرجة 300 مطلقة، وتكتمل نفس النسبة من التفاعل في 3.20 دقيقة في 340 درجة مطلقة . أحسب طاقة تنشيط التفاعل .

11- يبلغ ثابت سرعة التفاعل : $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$
$0.0234 \ mol^{-1} \ dm^3 \ s^{-1}$ في 400 درجة مطلقة ، وطاقة تنشيط التفاعل E_a تبلغ $150 \ kJ \ , \ mol^{-1}$. وأحسب قيم انتروبي التنشيط ΔS^* وانثالبي التنشيط ΔH^* .

12- التفاعل العكسي : $D\text{-}R_1R_2R_3CBr \rightleftharpoons L\text{-}R_1R_2R_3CBr$
هو من الرتبة الأولى في كلا الاتجاهين، وإن عمر النصف (t_1) للتفاعل يبلغ 10 دقائق . فإذا كان تركيز $D\text{-}R_1R_2R_3CBr$ هو مول واحد، فما هو تركيز $L\text{-}R_1R_2R_3CBr$ بعد مرور عشر دقائق على بدء التفاعل ؟

13- يحدث التفاعل : $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$

بالخطوات التالية :

$(1)\ C_2H_6 \rightleftharpoons 2CH_3 \qquad k$

$(2)\ CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + n \qquad k_1$

$(3)\ H + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + CH_3 \qquad k_2$

حيث K ثابت الاتزان للخطوة الأولى ، K_1 و K_2 ثابتي السرعة للخطوتين الثانية والثالثة . استخرج معادلة السرعة المشتملة على تكوين الميثان على اعتبار تحقق الاتزان في الخطوة الأولى وبلوغ H إلى حالة الاطراد واثبت أن:-

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = 2k_1 K^{1/2} [C_2H_6]^{1/2} [H_2]$$

14- يحدث التفاعل : $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

وفق الخطوات :

$(1)\ NO + NO \rightarrow N_2O_2 \qquad k_1$

$(2)\ N_2O_2 \rightarrow 2NO \qquad k_2$

$(3)\ N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad k_3$

بالاستناد إلى فكرة حالة الاطراد وانطباق الفكرة على [N_2O_2] ، استخرج معادلة السرعة :

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{2k1k3[NO]^2[O_2]}{k_2 + k_3[O_2]}$$

افترض أن كمية قليلة من N_2O_2 المتكون في الخطوة الأولى تستهلك في الخطوة الثالثة لتكوين NO_2 ، وإن القسط الأكبر من N_2O_2 ينصرف إلى تكوين NO وفق الخطوة الثانية . فإذا كانت طاقة التنشيط هي :

$E_1 = 82\ kJ$, $E_2 = 205\ kJ$, $E_3 = 82\ kJ$

أوجد طاقة التنشيط الكلية للتفاعل .

15- اثبت أن الزمن اللازم لاكتمال 99.9% من تفاعل المرتبة الأولى يبلغ عشرة أضعاف الزمن الذي يستغرقه اكتمال 50% من التفاعل .

16- جرت دراسة التفاعل : $N + C_2H_4 \rightarrow HCN + CH_3$

في مفاعل جريان يشتمل على تحريك ومزج المواد، وإن حجم المفاعل 10 سنتمتر مكعب . وجرى إدخال المواد المتفاعلة في المفاعل مخلوطة مع تيار من غاز النتروجين بسرعة 3.6×10^{-5} مول في الثانية بحيث كانت سرعة جريان C_2H_4 في المفاعل $6.0x10^{-6}$. فإذا كان ثابت السرعة للتفاعل في 313 درجة مطلقة هو $1.6x10^{-13}$ $(\text{molecules . cm}^{-3})^{-1}s^{-1}$. كم يكون تركيز جذور CH_3 داخل المفاعل تحت هذه الظروف ؟

17- تمت متابعة تميؤ السكروز بفعل إنزيم الانفيرتاز وذلك من قياس السرعة الابتدائية باستخدام قراءات جهاز البولاريميتر عند تراكيز أولية مختلفة من السكروز .

تركيز السكروز $(mol.dm^{-3})$	0.0291	0.0584	0.0876	0.117	0.146	0.175	0.234
السرعة الابتدائية	0.182	0.265	0.311	0.330	0.349	0.372	0.371
السرعة الابتدائية (2M Urea)	0.083	0.111	0.154	0.182	0.186	0.192	0.188

وباستخدام علاقة لاين ويفر - برك ، أحسب ثابت ميجالس (K_m) لمعقد الإنزيم مع المادة المتفاعلة .

18- يتفكك أوكسيد النتروز بالفعل المساعد للذهب في 900 درجة مئوية باستخدام ضغط . 200 مليمتر من الغاز . ويكتمل تفكك 50% من الغاز في 53 دقيقة و 73% منه في 100 دقيقة . أحسب مرتبة التفاعل . ما مقدار ما يتفكك من الغاز في 100 دقيقة عند نفس درجة الحرارة باستخدام 600 مليمتر من الغاز ؟

19- يتفكك ثنائي مثيل الأيثر في درجات الحرارة العالية وفق المعادلة :

$$(CH_3)_2{}^{o} \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

وباستخدام إناء تفاعل مغلق بدرجة 504 مئوية . ازداد الضغط داخل إنـــاء التفاعل وفق الجدول التالي :

الزمن بالثانية	0	390	665	1195	2240	3155	ما لانهاية
الضغط الكلي (ملمتر)	312	408	468	562	714	779	931

استخرج من هذه المعلومات :

أ- رتبة التفاعل .   ب- ثابت السرعة النوعي للتفاعل .

ج- عامل التردد (A) إذا كانت طاقة تنشيط التفاعل هي: $245.7\ kJ\ mol^{-1}$

20- يعتبر تحول بيتا كلوكوز إلى ألفا كلوكوز في المحلول المائي تفاعلاً عكوسًا . وقد أمكن الحصول على المعلومات التالية باستخدام جهاز البولاريميتر .

الزمن بالدقيقة	20	40	60	80	120	360	1140
زاوية الدوران(درجة)	10.81	13.27	15.10	17.47	18.20	20.32	20.39

وتعتبر القراءة الأخيرة عن حالة الاتزان . أثبت أن التفاعل هو من المرتبة الأولى واستخرج ثابت السرعة النوعي للتفاعل .

21- التفاعل التالي : $C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5Cl + N_2$

والتفاعل يعتبر من المرتبة الأولى . ويتغير ثابت الـسرعة النـوعي (k) للتفاعل مع درجة الحرارة كما في الجدول الآتي :

درجة الحرارة المئوية	20	30	40	50	60
$k,\ min^{-1}$	$1.66x10^{-3}$	$6.78x10^{-3}$	$21x10^{-3}$	$68x10^{-3}$	0.251

أحسب عامل التردد A وطاقة التنشيط E باستعمال معادلة أرينيوس في هذا المدى من درجات الحرارة .

22- باســتخدام فكــرة حالــة الاطــراد، أشــتق معادلــة الــسرعة لكــل مــن الخطوتين التاليتين :

(a) $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ (fast)

$B \xrightarrow{k_3} C$ (slow)

(b) $A + A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C$ (slaw)

$C + D \xrightarrow{k_3}$ Products (fast)

23- مزج محلول المادة **A** مع حجم مساو من محلول المادة **B** ، وكان كـل مـن المحلولين يحتوي على نفس العدد من المولات، بحيث حدث التفاعل التالي: $A + B = C$ وبعد مرور ساعة واحدة على التفاعل تفاعل 75% من المادة **A** . مـا كميـة المادة **A** غير المتفاعلة بعد انقضاء ساعتين على اعتبار أن التفاعل هو من :

أ- المرتبة الأولى بالنسبة للمادة **A** ومن المرتبة الصفر بالنسبة للمادة **B** .

ب- المرتبة الأولى بالنسبة لكل من المادتين المتفاعلتين .

ج- المرتبة صفر بالنسبة لكل من المادتين المتفاعلتين .

24- السرعة الابتدائية (v) تخضع للمعادلة : $V = \dfrac{V_s}{1 + k_m/[S]}$

حيث V_S السرعة الابتدائية القصوى التي يمكن الحصول عليها باستعمال كمية معينة من الإنزيم، k_m ثابت ميجالس و [S] تركيز سكسينات الصوديوم .

أحسب قيم k_m و V_S من المعلومات التالية:

$[S] \times 10^3$, M :	10	2	1	0.5	0.33
$v \times 10^6$, M / S :	1.17	0.99	0.79	0.62	0.50

25- يتفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع أيون الثايوسلفات في محلول مخفف من حامض وفق المعادلة : $H_2O_2 + 2S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + S_4O_6^{2-}$

والتفاعل لا يعتمد على تركيز أيون الهيدروجين في مدة من قيم الرقم الهيدروجيني (pH) من 4 إلى 6 . وأن

المعلومـــات التاليـــة استحـــصلت فـــي 25 درجـــة مئويـــة ورقـــم هيدروجيني 5 :

التركيز الابتدائي $[S_2O_3^{2-}] = 0.0204$ OM , $[H_2O_2] = 0.0368$ M

الزمن (دقيقة)	16	36	43	52
$S_2O_3^{2-} \times 10^3$	10.30	5.18	4.16	3.13

احسب رتبة التفاعل ، وكذلك ثابت السرعة النوعي للتفاعل .

26- إنزيم معين فيه K_m تـساوي 3.9×10^{-5} M . درس هـذا الإنـزيم مـع مادة متفاعلة بتركيز بدائي 0.035 M ووجد أن تركيـز المـادة الناتجـة هـو $6.2\ \mu$ mol. dm^{-3} وبعد مرور دقيقة واحدة من بـدء التفاعـل . أحـسب V_m وتركيز المادة الناتجة بعد مرور 4.5 دقيقة .

27- إنـــزيم فيـــه K_m تـــساوي 2.8×10^{-5} M , V_m تـــساوي $0.53\ \mu$ mol. dm^{-3} min^{-1} أحسب V_o في الحالات التالية إذا كان :

أ- المعوق المتنافس ، ب- المعوق عديم التنافس ، ج- المعوق غير المتنافس .

إذا علمت أن :

$K_I = 1.7 \times 10^{-5}$, [1] = 4.8×10^{-4} M , [S] = 3.7×10^{-4} . M

28- إنزيم فركتـوز ثنـائي فوسـفوتيز Fructose Diphosphatase (FDP) (يعمل على تحلل مادة فركتوز ثنائي فوسفيت إلى فركتـوز 6 فوسـفيت مـع جزيئة فوسفات) يعوق بواسطة AMP وعند إجراء دراسة على هذا الإنـزيم في كبد الفئران تم الحصول على النتائج التالية:

تركيز AMP μ mol. dm^{-3} FDP

μ mol. dm^{-3} 4 6 10 20 40

		السرعة (Katal. Kg^{-1})			
0.150	0.125	0.101	0.076	0.059	0
0.083	0.071	0.056	0.043	0.034	8

أوجد ما تراه مناسبًا من المعلومات المتوفرة في الجدول .

29- درس تأثير مادة بايرفيت Pyruvate في التفاعل المحفز بواسـطة إنـزيم لاكستيت النازع للهيدروجين Lactate Dehydrogenase وتم الحصول على النتائج التالية طبقًا للتفاعل التالي :

$$NAD^+ + lactate \rightarrow NADH + pyruve$$

علمًا أن تركيز NAD^+ كان ثابتًا (1.5 mmol dm^{-3}) .

لاكتيت (mmol. dm^{-3})				[بايرفيت] (µ mol. dm^{-3})
10	3.0	2.0		1.5
	السرعة كتل كلجم $^{-1}$			
5.81	3.10	2.36	1.88	0
4.19	1.88	1.34	1.05	40
3.27	1.34	0.94	0.73	80

ما نوع المعوق الملحوظ في هذا التفاعل ؟

30- درس التحلل لمادة N – Benzoyl – L – Arginine Ethyl Ester فـي درجة 298K وفي دوال حامضية مختلفة (pH) وتم الحصول علـى النتـائج التاليـــة :

9.0	8.5	8	7.5	7.0	6.5	6.0	5.5	5.0	4.5	4	pH
0.499	0.497	0.491	0.473	0.425	0.32	0.18	0.076	0.027	0.0087	0.0028	V_{max} (كتل كلجم $^{-1}$)

1- احسب pK_a للمجموعة المتأنية .

2- إذا علمت أن pK_a المجموعة نفسها وبدرجة 308 K هي 6.08 . كم تبلـغ قيمة انثالبية تأين المجموعة ؟

31- يعد تحول سس - ترانس لمركب 2.1 ثنائي ميل البروبان الحلقي بدرجة 453 مئوية من التفاعلات العكسية، وقد تم تتبع النسبة المئوية للمادة المتفاعلة (شكل سس) بمرور الزمن وحسب الجدول الآتي:

الزمن / ثانية	0	45	90	225	270	360	459	585	∞
% لشكل سس	100	89.2	81.1	62.2	85.2	50.7	43.5	39.9	30.0

احسب ثابت الاتزان ، وثوابت معدلات السرع في كلا الاتجاهين .

32- افترض أن المادة X تتفكك إلى كل من المادتين A و B وبتفاعل متواز . فإذا علمت أن ثوابت معدل السرعة هي :

$k_B = 10^{13}\, e^{-20000/RT}$ $\qquad$ $k_A = 10^{15}\, e^{-30000/RT}$

أ) ما هي درجة الحرارة التي تساوي فيه سرعة تكوين كل من الناتجين .

ب) ما هي الدرجة الحرارية التي تكون فيها المادة A عشرة مرات أسرع من المادة B .

ج) ما مقدار تركيز المادة B عندما يكون تركيز المادة A مساويًا 0.1 مول عند درجة 300 كلفن .

33- للتفاعل المتتالي الآتي، وعند استعمال تركيز ابتدائي قدره مول واحد من المادة A وبدرجة 500 كلفن .

$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

فإذا علمت أن :

$k_2 = 10^{12}\, e^{-35000/RT}$ $\qquad$ $k_1 = 10^{11}\, e^{-30000/RT}$

أ) أحسب الزمن اللازم للحصول على أعلى تركيز للمادة B .

ب) أحسب تركيز المادة بعد مرور 10 دقائق على بدء التفاعل .

34- تمت دراسة تفاعل تفكك الإيثان : $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$

وقد وجد أن التفاعل يتبع ميكانيكية التفاعلات السلسلية :

1. $C_2H_6 \rightarrow 2.CH_3$
2. $CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$
3. $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$
4. $H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$
5. $H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6$

استخدم فرضية حالة الاطـراد لإيجـاد معادلـة معـدل السـرعة لهـذا التفاعل . واثبت أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى إذا علمت أن :

$$(k_1k_4 / k_3k_5) >> k_1 / 2k_3$$

كذلك أوجد علاقة لكل من معامل التردد وطاقة التنشيط بدلالـة معـاملات التردد وطاقات التنشيط في خطوات الميكانيكية المختلفة . أحسب طول السلسلة .

35- تمت دراسة تفكك الإيثان بوجود أوكسيد النتريك كعامل كابت . وقد وجـد أن التفاعل يجري وفق الميكانيكية السلسلية الآتية :

1. $C_2H_6 + NO \rightarrow C_2H_5 + HNO$
2. $C_2H_5 \rightarrow H + C_2H_4$
3. $H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H_4$
4. $H + NO \rightarrow HNO$
5. $HNO \rightarrow H + NO$
6. $C_2H_5 + HNO \rightarrow C_2H_6 + NO$

اثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى وأن معادلة السرعة هي :

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = \left(\frac{k_1k_2k_3k_5}{k_4k_6}\right)^{1/2} [C_2H_6]$$

احسب طول السلسلة أوجد علاقة لكل من معامل التردد وطاقة التنشيط .

36- عند دراسة تفكك الأيثر المثيلي وجد أنه يجري وفق الميكانيكية الآتية:

1. $M + CH_3OCH_3 \rightarrow CH_3 + CH_3O + M$
2. $CH_3 + CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2OCH_3$
3. $CH_2OCH_3 \rightarrow CH_2O + CH_3$

4. $M + CH_3O \rightarrow CH_2O + H + M$

5. $H + CH_3OCH_3 \rightarrow H_2 + CH_2OCH_3$

6. CH3 + CH3 + M → C2H6 + M

حيث أن M يمثل جسم ثالث، وقد يكون جزيئة الأيثر نفسها اثبت أن رتبة التفاعل هي $\frac{3}{2}$ ∴ أوجد صيغة لثابت معدل السرعة، معامل A ، طاقة التنشيط وطول السلسلة .

37- تكسب المادة NOCl التفاعل السلسلي الحراري بين الهيدروجين والكلور بدرجة 300 مئوية، غير أن إضافة أوكسيد النتريك إلى خليط التفاعل (بوجود NOCl)، يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل المكبوت . ورسم العلاقة البيانية بين السرعة × $\frac{[NOCl]}{[NO]}$ ضد $[Cl_2] \times [H_2]$ يعطي خطاً مستقيماً . هل يمكنك أن تثبت صحة ما جاء في أعلاه مستخدماً الميكانيكية الآتية :

1. $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl'$

2. $Cl' + H_2 \rightarrow HCl + H$

3. $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl'$

4. $Cl' + NOCl \rightarrow NO + Cl_2$

وإذا كان ثابت الاتزان للخطوة الأولى معلوماً ، كيف تتمكن من حساب ثابت معدل سرعة الخطوة الثانية، k_2 ؟

38- تم الحصول على المعلومات الآتية حين دراسة تفكك الجلوكوز بدرجة 140م . باستخدام تراكيز مختلفة من حامض الهيدروكلوريك كعامل مساعد . أحسب ثابت معدل السرعة التابع لـ H_3O^+ .

$10^4 \times k$ / دقيقة$^{-1}$	6.10	9.67	13.6	17.9
$10^2\,[H_3O^+]$ / مول دسم$^{-3}$	1.08	1.97	2.95	3.94

39- عند دراسة حركية تفكك الكحول ثنائي الأسيتون المحفز بالقاعدة بدرجة 25م ثم الحصول على النتائج الآتية :

10^3 [OH] / مول دسم$^{-3}$	5	10	20	40	100
ثابت السرعة / ثا$^{-1}$ 3.87	3.87	7.78	15.7	32.0	79.9

أحسب ثابت السرعة لأيون الهيدروكسيل .

40- تتغير السرعة الابتدائية للتحلل المائي للأدينوسين ثلاثي الفوسفات المحفز بالمايوسين عند استخدام تركيز ثابت للإنزيم، بتغير التركيز . وحسب الجدول المدون في أدناه .

أحسب ثابت مايكليس وكذلك . r_{max} .

r_o / مايكرومول دسم$^{-3}$ثا$^{-1}$	0.080	0.114	0.154	0.174	0.189
[S_o] / ملي مول دسم$^{-3}$	0.01	0.02	0.05	0.1	0.25

41- عند دراسة حركية أكسدة سكسينات الصوديوم لتكوين فيومارات الصوديوم بوجود الإنزيم، تم الحصول على النتائج الآتية :

10^3 × [تركيز سكسينات الصوديوم / مول دسم$^{-3}$	10.2	2.0	1.5	0.5	0.33
السرعة الابتدائية / مايكرومول ثا$^{-1}$	1.17	0.99	0.79	0.62	0.50

أحسب ثابت مايكليس، وأعلى سرعة يصلها التفاعل .

42- تزداد سرعة التحلل المائي للأسيتال بوجود حامض الفورميك لكن السرعة لا تتغير إطلاقًا عند إجراء التفاعل في محيط منظم ذو قوة أيونية ثابتة ويحتوي على نسبة ثابتة من أيونات الفورمات وحامض الفورميك . فسر ذلك .

المصطلحات العلمية

المصطلحــات العلميــة

Kinetics	الحركيات
Initial State	الحالة الابتدائية
Final State	الحالة النهائية
Open System	نظام مفتوح
Closed System	نظام مغلق
Molecularity	الجزيئية
Pseudo	كاذب
Trial Method	طريقة المحاولة
The Differential Method	الطريق التفاضلية
Initiation	البدء
Propagation	الانتشار
Termination	الانتهاء
Activated	منشط
Activated Complex	معقد منشط
Activation Energy	طاقة تنشيط
Adsorption	امتزاز
Physical – Adsorption	امتزاز طبيعي
Chemical – Adsorption	امتزاز كيميائي
Anti – Arrhonius	عكس أرهينوس
Arrhonius – Equation	معادلة أرهينوس

Catalysis	فعل مساعد ، حفز
Catalyst	عامل مساعد ، حفاز
Catalytic	فعل مساعد ، حفزي
Chain	سلسلة ، متسلسل
Branching Chain	سلسلة متشبعة
Chain Carrier	حامل سلسلة
Chain Length	طول السلسلة
Chain Reaction	تفاعل متسلسل
Chemisorption	امتزاز كيميائي
Close	مغلق
Collision	تصادم ، اصطدام
Collision Diameter	قطر تصادم
Collision Number	عدد تصادم
Collision Theory	نظرية تصادم
Contour Lines	خطوط الكفاف
Co – Ordinate	محور إحداثي
Degrees Freedom	درجات حرية
Dependence	اعتمادية
Desorption	ابتزاز
Diagram	مخطط
Differential	تفاضلي

Entropy Of Activation	انتروبي التنشيط
Enthalpy Of Activation	انثالبي التنشيط
Explosion	انفجار
Factor	عامل
Steric Factor	عامل إعاقة
Flash	وميض البريق
Flow System	منظومة جريان
Frequency Factor	عامل تردد
Half – Life	عمر النصف
Hydrolysis	تميؤ
Ignition	حرق
Ignition Temperature	درجة الحرق
Inititiation	ابتداء
Chain Initiliotion	ابتداء السلسلة
Kinematics	علم الحركة المجردة
Mechanism	ميكانيكية
Molecular	جزئ
Uni – Molecular	أحادي الجزيئة
Bi – Molecular	ثنائي الجزيئة
Ter - Molecular	ثلاثي الجزيئة
Order	رتبة

First – Order	رتبة أولى
Second – Order	رتبة ثانية
Third – Order	رتبة ثالثة
Pratition	تجزئة
Partition Function	دالة تجزئة
Translational Partition	دالة تجزئة انتقالية
Rotational Partition	دالة تجزئة دورانية
Vibrational Partition	دالة تجزئة اهتزازية
Physical Adsorption	امتزاز طبيعي
Pre – Exponential Factor	عامل سابق لمقدار رأسي
Quenching	إخماد
Rate	سرعة
Rate Constant	ثابت سرعة
Specific Rate	ثابت سرعة نوعي
Reaction	تفاعل
Catalytic Reaction	تفاعل محفز
Chain Reaction	تفاعل متسلسل
Competative Reaction	تفاعل متنافس
Complex Reaction	تفاعل معقد
Consective Reaction	تفاعل متعاقب
Coupled Reaction	تفاعل مزدوج

Parallel Reaction	تفاعل متوازي
Reverse Reaction	تفاعل عكسي
Reversible Reaction	تفاعل عكوس
Reactor	مفاعل
Rotation	دوران
Rotation Angle	زاوية دوران
Rotational	دوراني

الملاحق

جدول (1)

" النظام العالمي للوحدات SI الرئيسية "

الكمية الفيزيائية	الوحدة	الرمز
الطول	متر	Cs
الكتلة	كيلو جرام	م (m)
الزمن	ثانية	ث (Kg)
التيار الكهربائي	أمبير	أمبير (A)
درجة الحرارة الديناميكية الحرارية	كيلفن	ك (K)
كمية المادة	مول	مول (mol)
الكثافة الضوئية	شمعة	شمعة (cd)

جدول (2)

" الوحدات المشتقة الشائعة "

الكمية الفيزيائية	الوحدة	الرمز	التعريف
الذبذبة	هيرتز	Hz	s^{-1}
الطاقة	جول	J	$kg\ m^{2}\ s^{-2}$
القوة	نيوتن	N	$J\ m^{-1}$
الضغط	باكسال	Pa	$N\ m^{-2}$
القدرة الكهربائية	واط	W	$J\ s^{-1}$
الشحنة الكهربائية	كولوم	C	$A\ s$
فرق الجهد الكهربائي	فولت	V	$J\ A^{-1}\ s^{-1}$
المقاومة الكهربائية	أوم	Ω	VA^{-1}
السعة الكهربائية	فارادي	F	$As\ V^{-1}$
الدفق المغناطيسي	ويبر	Wb	Vs
التحريض (التأثير)	هنري	H	$Vs\ A^{-1}$
كثافة الدفق المغناطيسي	تيسلا	T	$Vs\ m^{-2}$

جدول (3) " البادئات Prefixes "

البادئـــــــــــــــة		الرمز	أضرب في
أتو	Atto	a	10^{-18}
فيمبتو	Fempto	f	10^{-15}
بيكو	Pico	p	10^{-12}
نانو	Nano	n	10^{-9}
ميكرو	Micro	µ	10^{-6}
ميللي	Milli	m	10^{-3}
سنتي	Centi	c	10^{-2}
ديسي	Deci	d	10^{-1}
ديكا	Deka	da	10
هيكتو	Hecto	h	10^{2}
كيلو	Kilo	k	10^{3}
ميجا	Mega	M	10^{6}
جيجا	Giga	G	10^{9}
تيرا	Tera	T	10^{12}
بيتا	Peta	P	10^{15}
إكسا	exa	E	10^{18}

جدول (4) " الثوابت الفيزيائية الكيميائية "

الشحنة الالكترونية	$e = 1.60210 \times 10^{-19}$ كولوم $= 4.80298 \times 10^{-10}$ وحدات الكتروستاتية
ثابت بلانك	$h = 6.6262 \times 10^{-34}$ جول ثانية $= 6.6262 \times 10^{-27}$ إرج ثانية
سرعة الضوء	$c = 2.997925 \times 10^{8}$ متر / ثانية
ثابت ريد بيرج	$R = 1.09737312 \times 10^{5}$ سم$^{-1}$
ثابت بولتز مان	$K = 1.38062 \times 10^{-23}$ جول / كيلفن
ثابت الغاز	$R = 8.3143$ جول / كيلفن مول $= 1.9872$ سعر / كيلفن جول $= 8.2053 \times 10^{-2}$ لتر ضغط جوي / كيلفن مول
عدد افوجاورو	$NA = 6.022169 \times 10^{23}$ مول$^{-1}$
ثابت فارادي	$F = 9.648670 \times 10^{4}$ كولوم / مول
الكتلة الالكترونية الساكنة	$m_e = 9.109558 \times 10^{-28}$ جم
كتلة البروتون	$m_p = 1.672614 \times 10^{-24}$ جم
نصف قطر بوهر	$a_o = 52.917715$ بيكمتر $= 0.52917715$ انجشتروم
ماجنيتون بوهر	$\mu_B = 9.274096 \times 10^{-24}$ أمبير . م^{2} $= 9.274096 \times 10^{-21}$ ارج / جاوس
سماحية الفراغ	$= 8.54185 \times 10^{12}$ كولوم^{2} / متر جول
باي	$\pi = 3.1415926536$
قاعدة اللوغاريتم الطبيعي	$\lambda = 2.71828$

جدول (5) " معامـــــلات التحويـــــــل "

أضرب	فـــــــي	لتحصل
الطول :		
سم	10^{8}	انجستروم
سم	10^{7}	نانومتر
سم	10^{10}	بيكمتر
انجستروم Ao	100	بيكمتر
الطاقة :		
كيلو سعر / مول	4.184	كيلو جول / مول
الكترون فولت ev	96.49	كيلو جول / مول
ارج	10^{-7}	جول
معكوس الطول الموجي (cm^{-1})	1.1962×10^{-2}	كيو جول / مول
كيلو جول / مول $KJ\ mol^{-1}$	83.59	cm^{-1}
الكترون فولت ev	23.06	كيلو سعر / مول
العزوم القطبية :		
ديباي	3.336×10^{-30}	كولوم . متر
كولوم . متر	0.300×10^{30}	ديباي
الضغط :		
الضغط الجوي	1.013×10^{5}	باكسال
مم زئبق (تور)	133.3	باكسال
باكسال	9.869×10^{-6}	ضغط جوي
باكسال	7.501×10^{-3}	مم . زئبق (تور)

المراجع

المراجـــــع

1- " الكيمياء الحركية والكهربية " أ.د. محمد مجدي عبد الله واصل - دار النشر للجامعات - مصر - 2003 .

2- " الكيمياء الفيزيائية الحركية " د. محسن البيرماني - جامعة بغداد 1984 .

3- " الكيمياء الفيزيائية " جوردن باور - الـدار الدوليـة للنـشر والتوزيـع دار ماكجروهيل للنشر 1995 .

4- " الكيمياء الفيزيائية " أ.د. أحمـد محمـد عـزام - الـدار الدوليـة للنـشر والتوزيع 1991 .

5- " الكيمياء الفيزيائية - مبادئ سرعة التفاعلات الكيميائية " أ.د. علـي عبـد الحسين سعد - جامعة البصرة 1980 .

6- " أسس الكيمياء الفيزيائية " أ.د. محمد مجدي واصـل - دار الفجـر للنـشر والتوزيع مصر 2004 .

7- " الداناميك الكيميائي والكيمياء الضوئية " د. جلال محمد صـالح - جامعـة بغداد 1982 .

8- " ميكانيكا الكم في الكيمياء " د. طارق عبد القاظم - جامعة البصرة 1983 .

9- " مبادئ الكيمياء العامة " أ.د. محمد مجـدي واصـل - دار الفجـر للنـشر والتوزيع - مصر 2004 .

10- " كيمياء الكم 1 ، 2 " أ.د. رفعت حسن هلال، أ.د. سعد الله قاري عبيـد الله عزيز - مركز النشر العلمي - جامعة الملك عبد العزيز - جدة ، 2000 .

11- " الحركيات الكيميائية الهندسية 1 ، 2 " ج.م. سميث – ترجمة د. محمد مهدي محمد فريد – جامعة البصرة 1984 .

12- " أمثلة وأسئلة في الكيمياء الفيزيائية " أ.د. محمد مجدي واصل – مجموعة النيل العربية – مصر 2006 .

13- " أسس الكيمياء الغروية " أ.د. محمد مجدي واصل مجموعة النيل العربية – مصر – 2006 .

14- " كيمياء الحفز والسطوح " أ.د. محمد مجدي واصل دار النشر للجامعات – مصر – 2004 .

15- " أسس الكيمياء الصناعية " أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – مصر 2005 .

16- " كيمياء البوليمرات " أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – مصر 2005 .

17- " الديناميكا الحرارية والإتزان الصنفي " أ.د. محمد فكري الهادي دار الفجر للنشر والتوزيع – مصر – 2002 .

18- " الحركية الكيميائية وميكانيكية التفاعلات " أ.د. حسن أحمد شحاته دار الفجر للنشر والتوزيع – مصر – 2002 .

19- K.L. Laidler " Chemical Kinetics " McGraw – Hill Book Co . New York , 1980 .

20- E – A . Moelwyn " Kinetics of Reactions in Solution "Oxford university Press , 1996 .

21- A . A . Frost and R.G. Pearson " Kinetics and Mechanism " John Wiley , New York 2001 .

22- C . N . Hinshelwood " The Kinetics of the Chemical Change " Oxford university Press . 2001 .

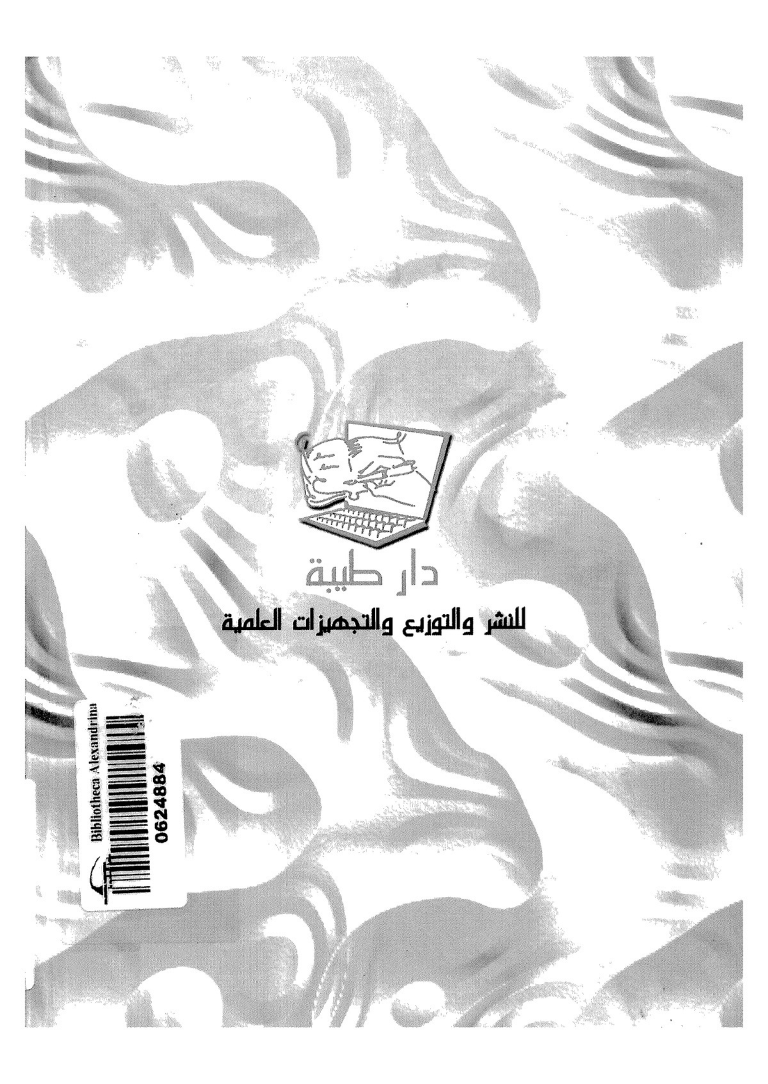
23- S . W . Benson " Thermochemical Kinetics " John Wiley , New York 1998 .

المحتويات

بسم الله الرحمن الرحيم

المحتويـــــات

تم بحمد الله وعونه


دار طيبة
للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية